BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

III-5769

ORGANICUM

Chimie organică practică

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Coperta: SIMONA NICULESCU

© VEB DEUTSCHER VERLAG DER WISSENSCHAFTEN, BERLIN, 1978

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

ORGANICUM

CHIMIE ORGANICĂ PRACTICĂ

Heinz Becker, Werner Berger, Günter Domschke,
Egon Fanghänel, Jürgen Faust, Mechthild Fischer,
Frithjof Gentz, Karl Gewald, Reiner Gluch,
Roland Mayer, Klaus Müller, Dietrich Pavel,
Hermann Schmidt, Karl Schollberg, Klaus Schwetlick,
Erika Seiler şi Günter Zeppenfeld

Traducerea:
dr. Andrei Bandi şi dr. Francisc Kerek

188430
B.C.U. - IASI

EDITURA ŞTIINŢIFICĂ ŞI ENCICLOPEDICĂ
Bucureşti, 1982

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

I 15.110
BIBLIOTECA FACULTĂȚII
DE CHIMIE
T III - 5769

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Cuvînt înainte

În sfîrşit, iată şi o ediţie în traducere românească a tratatului „ORGANICUM". Evenimentul, care depăşeşte ca importanţă o apariţie editorială obişnuită, este de natură să bucure pe toţi cei care sub o formă sau alta se preocupă de diferite aspecte ale chimiei organice preparative: studenţi şi cadre didactice ale facultăţilor cu profil chimic, cercetători din institute de cercetare, tehnologi etc.

Autorii au dorit să prezinte chimia organică preparativă de pe poziţii moderne, fundamentate teoretic. Intenţia lor este exprimată cît se poate de explicit în prefaţa primei ediţii, apărută în 1962, în care se spune textual:

„Materialul faptic al chimiei organice a crescut enorm în ultimele decenii. Deoarece această creştere continuă, fără nici o stagnare, devine din ce în ce mai greu de stăpînit acest vast material. Autorilor le-a apărut de aceea ca necesar să pună pe prim plan relaţiile de profundă interdependenţă rezultate din chimia organică teoretică. Împărţirea uzuală pînă acum a materialului după clase de combinaţii s-a abandonat în favoarea unei împărţiri pe baza tipurilor de reacţii, ceea ce a permis cuprinderea unor domenii mai largi ale chimiei organice şi să se lege mai strîns teoria de practică şi de aspectele aplicaţiilor tehnice" ... „Se urmăreşte să se mărească acuitatea celui care studiază pentru sesizarea esenţialului unei reacţii şi să ferească de aplicarea fără gîndire a unei reţete de preparare".

Autorii şi-au realizat din plin aceste intenţii: lucrarea constituie un exemplu strălucit pentru modul armonios în care poate fi împletită teoria cu practica. O dovadă grăitoare în acest sens o constituie succesul mare de care s-a bucurat lucrarea, care, abstracţie făcînd de traducerile în numeroase limbi străine şi numeroasele reimprimări, a ajuns în răstimp de numai 12 ani la cea de a 15-a ediţie, fiecare din acestea contribuind la şlefuirea unor noi faţete care să-i îmbogăţească conţinutul.

După cum s-a arătat, lucrarea tratează imensul material împărţit nu după clase de compuşi, ci într-o viziune modernă, pe baza tipurilor de reacţii.

La fiecare capitol se dau cunoştinţele teoretice necesare pentru explicarea modului în care decurge tipul de reacţie respectiv, apoi de cele mai multe ori se indică moduri de lucru generale, reprezentînd condiţii de lucru acoperitoare pentru compensarea eventualelor diferenţe de reactivitate de la un compus la altul. Se dau indicaţiile necesare cu privire la măsurile de siguranţă, la pericolele ce pot apărea în timpul efectuării operaţiilor, posibilităţi de analiză şi control prin metode fizico-chimice moderne de investigaţie.

Capitole speciale sînt consacrate problemelor de analiză funcțională și identificarea compușilor organici, preparării reactivilor, problemelor de toxicologie, măsuri de prim ajutor etc.

Lucrarea reprezintă o carte de căpătîi pentru cel ce se ocupă de probleme de chimie organică preparativă. Ea reprezintă mult mai mult decît o simplă colecție de rețete și este menită să formeze un „mod de gîndire" propriu în chimia organică.

Nu se poate să nu amintim aici și calitatea excelentă a traducerii. Traducătorii, deși tineri, au multă experiență în domeniu și au redat lucrarea într-o traducere liberă, descătușată de servitutea unei traduceri „cuvînt cu cuvînt", reușind totodată să păstreze nealterat spiritul în care este concepută lucrarea.

Meritoriu este de asemenea efortul depus de traducători pentru adaptarea lucrării la condițiile specifice din țara noastră. În acest sens ei au introdus în plus citate bibliografice referitor la lucrări aferente în limba română sau în limbi străine care au circulație în țara noastră. Au fost de asemenea înlocuite o serie de denumiri tehnice cu unele echivalente în limba română.

Sînt convins că și ediția în limba română a lucrării se va bucura de aceeași binemeritată atenție și interes din partea cititorilor ca și edițiile din alte țări.

Doresc tuturor cititorilor să consulte „ORGANICUM" cu maximum de folos.

București, iunie 1980

Prof. dr. ing.
IULIU I. POGANY

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Cuprins

Cuvînt înainte 5

A. Introducere în tehnica de laborator

1. **Metode şi materiale folosite în laboratoarele de chimie organică** 18
1.1. Sticle şi legături din sticlă 18
1.2. Vase de lucru 20
1.3. Refrigerente 21
1.4. Aparate specifice laboratorului de chimie organică 23
1.5. Amestecarea şi agitarea 25
1.5.1. Tipuri de agitatoare 25
1.5.2. Ghidaje şi etanşări 26
1.5.3. Acţionarea agitatoarelor. 27
1.5.4. Agitare prin basculare 27
1.6. Alimentarea şi dozarea gazelor 28
1.7. Încălzirea şi răcirea 31
1.7.1. Surse de căldură, transfer de căldură, băi de încălzire 31
1.7.2. Încălzirea lichidelor inflamabile 34
1.7.3. Agenţi de răcire 35
1.8. Lucrul la suprapresiune 36
1.8.1. Tuburi de presiune 36
1.8.2. Autoclave 37
1.8.3. Butelii cu gaze comprimate 38
1.9. Lucrul la subpresiune 40
1.9.1. Obţinerea vidului 40
1.9.2. Măsurarea vidului 42
1.9.3. Lucrul în vid 43
1.10. Uscarea 45
1.10.1. Uscarea gazelor. 45
1.10.2. Uscarea lichidelor 46
1.10.3. Uscarea substanţelor solide 47
1.10.4. Agenţi de uscare uzuali 49

2. **Procedee de separare** 49
2.1. Filtrare şi centrifugare 49
2.2. Cristalizarea 53
2.2.1. Alegerea solventului 53
2.2.2. Efectuarea recristalizării 54
2.2.3. Cristalizarea din topituri 55
2.3. Distilare şi rectificare 56
2.3.1. Dependenţa temperaturii de fierbere de presiune 56
2.3.2. Distilarea simplă 57
2.3.2.1. Principiile fizice ale separării 57

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

2.3.2.2. Efectuarea distilării simple 59
2.3.2.3. Separarea solvenţilor 64
2.3.3. Rectificarea 64
2.3.3.1. Principiul distilării fracţionate 64
2.3.3.2. Efectuarea rectificării 69
2.3.4. Distilare cu vapori de apă 74
2.3.5. Distilarea azeotropă 75
2.4. Sublimare 77
2.5. Extracţie, repartiţie şi cromatografia de repartiţie 78
2.5.1. Extracţia substanţelor solide 79
2.5.1.1. Extracţia simplă 79
2.5.1.2. Extracţia simplă repetată 79
2.5.2. Extracţia lichidelor 80
2.5.2.1. Extracţia discontinuă a soluţiilor şi suspensiilor 80
2.5.2.2. Perforare 82
2.5.3. Repartiţia multiplicativă 83
2.5.4. Cromatografie de repartiţie 84
2.5.4.1. Cromatografia pe hîrtie 84
2.5.4.2. Cromatografia de repartiţie în coloane 87
2.5.4.3. Cromatografia de gaze 87
2.6. Adsorbţia şi cromatografia de adsorbţie 91
2.6.1. Decolorarea soluţiilor 92
2.6.2. Cromatografia de adsorbţie 93
2.6.3. Cromatografia în strat subţire 95

3. Determinarea proprietăţilor fizice ale substanţelor organice 97
3.1. Punctul de topire 98
3.1.1. Determinarea punctului de topire în capilară 98
3.1.2. Determinarea punctului de topire cu ajutorul microscopului 100
3.2. Punctul de fierbere 100
3.3. Densitatea 102
3.4. Refractometria 102
3.5. Polarimetrie 104
3.6. Spectroscopie de adsorbţie 105
3.6.1. Spectroscopie în UV şi vizibil 107
3.6.2. Spectroscopie în infraroşu 112
3.6.3. Rezonanţă magnetică nucleară (RMN) 118
3.7. Spectroscopie de masă 125
3.8. Indicaţii pentru explicarea structurii pe baza datelor spectroscopice 131

4. Depozitarea, păstrarea substanţelor chimice şi distrugerea resturilor periculoase 132
4.1. Păstrarea şi depozitarea substanţelor chimice 132
4.2. Resturi şi distrugerea lor 133

5. Echipamentul de bază al unui laborator 134

6. Literatură 136

B. Literatura de specialitate în chimia organică. Întocmirea referatelor de laborator asupra rezultatelor experimentale

BCU IAŞI BIBLIOTECA UNIVERSITY LIBRARY

1. Referinţe bibliografice 140
2. Periodice 142
3. Brevete 143
4. Manuale, metode, comunicări 143
5. Cărţi cu date tabelate 145
6. Tratate 145
7. Întocmirea referatelor 147
8. Literatură 148

C. Noţiuni de bază

1. Clasificarea reacţiilor în chimia organică 150
1.1. Clasificarea după felul reacţiei 150
1.2. Clasificarea după felul regrupării legăturilor 150
1.3. Clasificarea reacţiilor după numărul moleculelor participante în etapa de reacţie determinantă de viteză 151

2. Noţiuni de acid, bază 152

3. Despre desfăşurarea în timp a reacţiilor organice 155

3.1. Reacţii consecutive 156
3.2. Reacţii competitive 157

4. Influenţa substituenţilor asupra distribuţiei densităţii electronice în molecule şi reactivitatea substanţelor organice 158
4.1. Distribuţia densităţii electronice în molecule organice 158
4.1.1. Polarizarea şi efectul inductiv 159
4.1.2. Mezomerie şi efecte mezomere 161
4.2. Influenţa substituenţilor asupra reactivităţii moleculelor organice. Ecuaţia Hammett 163

5. Indicaţii bibliografiie 168

D. Chimia organică preparativă

Despre folosirea prescripţiilor de lucru şi a tabelelor 170

1. Substituţia radicalică 171
1.1. Producerea şi stabilitatea radicalilor 171
1.2. Reacţii cu radicali liberi. Reacţii radicalice înlănţuite 174
1.3. Reactivitate şi selectivitate în substituţia radicalică 176
1.4. Decelarea radicalilor şi indicaţii asupra reacţiilor radicalice 179
1.5. Halogenarea radicalică (mecanism homolitic) 179
1.5.1. Clorurarea 180
1.5.2. Bromurarea 183
1.6. Oxidare cu oxigen molecular 187

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

1.7. Alte reacţii de substituţie prin mecanism radicalic 190
1.8. Literatură 191

2. Substituţie nucleofilă la atom de carbon saturat 191
2.1. Mersul general şi molecularitatea reacţiei 191
2.1.1. Substituţie nucleofilă monomoleculară (S_N1) 193
2.1.2. Substituţie nucleofilă bimoleculară (S_N2) 195
2.2. Factorii care influenţează desfăşurarea reacţiilor de substituţie nucleofilă 196
2.2.1 Influenţa solventului şi catalizatorului 196
2.2.2. Influenţa de substituent în substrat 198
2.2.3. Influenţa substituentului care se înlocuieşte 200
2.2.4. Despre nucleofilicitatea reactanţilor 201
2.3. Reactanţi nucleofili bifuncţionali 203
2.4. Substituţie nucleofilă la alcooli şi eteri 205
2.4.1. Substituţia grupei hidroxil în alcooli cu resturi de acizi anorganici . . . 206
2.4.2. Eterificarea acidă a alcoolilor, scindarea eterilor 212
2.5. Substituţie nucleofilă la halogenuri, sulfaţi şi sulfonaţi de alchil 214
2.5.1. Hidroliza 214
2.5.2. Sinteza eterilor din alcoolaţi, respectiv fenolaţi 217
2.5.3. Sinteza esterilor acizilor carboxilici 222
2.5.4. Alchilarea amoniacului şi a aminelor 223
2.5.5. Alchilarea compuşilor cu sulf 226
2.5.6. Sinteza halogenurilor de alchil prin reacţia Finkel'stejn 230
2.5.7. Prepararea nitroalcanilor prin substituţie nucleofilă 232
2.5.8. Prepararea nitrililor (Sinteza Kolbe pentru nitrili) 234
2.6. Bibliografie 238

3. Reacţii de eliminare prin formarea legăturilor C—C multiple 240
3.1. Eliminarea ionică 240
3.1.1. Substituţia şi eliminarea ca reacţii concurente. Mecanismul reacţiilor de eliminare ionică 240
3.1.1.1. Eliminarea monomoleculară 241
3.1.1.2. Eliminarea bimoleculară 242
3.1.2. Influenţa molecularităţii şi a relaţiilor sterice generale asupra eliminării . . 244
3.1.3. Distribuţia spaţială a electronilor şi sensul de desfăşurare a reacţiei de eliminare. Desfăşurarea sterică a reacţiei 246
3.1.4. Eliminarea apei din alcooli şi a alcoolilor din eteri 250
3.1.5. Reacţia de eliminare a acizilor halogenaţi din halogenurile de alchil (dehidrohalogenare) 257
3.1.6. Eliminarea trialchilaminei din baze cuaternare de amoniu (degradarea Hofmann) 261
3.2. Eliminare *cis* pe cale termică 263
3.3. Bibliografie 267

4. Reacţii de adiţie la legătura C—C multiplă neactivată 268
4.1. Adiţie electrofilă la olefine şi acetilene 269
4.1.1. Adiţie electrofilă ca relaţie acid-bază 269
4.1.2. Mecanismul adiţiei electrofile 270
4.1.3. Desfăşurarea sterică a reacţiilor de adiţie electrofilă 273
4.1.4. Adiţia acizilor protonici şi a apei la olefine şi acetilene 274
4.1.5. Adiţia halogenilor şi a acizilor hipohalogenoşi la olefine şi acetilene. . . . 278

BCU IAŞI - UNIVERSITY LIBRARY

4.1.6. Reacţii de epoxidare şi de hidroxilare 282
4.1.7. Adiţia boranilor (hidroborare) 286
4.1.8. Ozonizare 288
4.1.9. Polimerizare cationică 292
4.2. Adiţie nucleofilă 294
4.2.1. Polimerizarea anionică a olefinelor 294
4.2.2. Adiţie nucleofilă la acetilene 294
4.3. Adiţie radicalică. Polimerizare radicalică 297
4.4. Cicloadiţie. Sinteze dien (Reacţia Diels-Alder) 303
4.5. Adiţie prin cataliza metalelor şi metalocomplecşilor 308
4.5.1. Reacţiile olefinelor în cataliza omogenă 308
4.5.2. Hidrogenarea prin cataliză eterogenă 313
4.6. Bibliografie 321

5. Substituţie electrofilă si nucleofilă aromatică 323

5.1. Substituţie aromatică electrofilă 324
5.1.1. Mecanismul reacţiilor de substituţie electrofilă la nuclee aromatice 324
5.1.2. Influenţa substituenţilor asupra reactivităţii nucleului aromatic. Locul de atac al celui de al doilea substituent 327
5.1.3. Reacţii de nitrare 330
5.1.4. Sulfonarea 334
5.1.5. Halogenarea 341
5.1.6. Alchilarea Friedel-Crafts 344
5.1.7. Substituţia electrofilă aromatică cu derivaţi carbonilici 349
5.1.7.1. Acilarea Friedel-Crafts 350
6.1.7.2. Sinteza Gattermann 354
5.1.7.3. Sinteza Vilsmeier 355
5.1.7.4. Substituţia electrofilă cu formaldehidă 358
5.1.7.5. Reacţia combinaţiilor aromatice cu alte aldehide. Cataliză acidă 362
5.1.7.6. Reacţii de carboxilare 364
5.1.8. Reacţii de nitrozare 367
5.2. Substituţia aromatică nucleofilă 368
5.2.1. Substituţie nucleofilă la combinaţii aromatice activate 368
5.2.2. Substituţia nucleofilă la hidrocarburi aromatice neactivate 373
5.3. Bibliografie 374

6. Oxidarea şi dehidrogenarea 376

6.1. Legităţi generale 376
6.2. Oxidarea grupelor metil şi metilen 377
6.2.1. Oxidarea combinaţiilor aromatice alchilate la acizi carboxilici aromatici . . 378
6.2.2. Oxidarea hidrocarburilor aromatice metilate la aldehide aromatice 383
6.2.3. Oxidarea grupelor metil şi metilen activate în combinaţii carbonilice 384
6.2.3.1. Oxidare cu bioxid de seleniu 384
6.2.3.2. Sinteza Willgerodt 386
6.3. Oxidarea alcoolilor primari şi secundari şi a aldehidelor 387
6.3.1. Oxidarea alcoolilor primari şi secundari la aldehide şi cetone 388
6.3.2. Dehidrogenarea catalitică a alcoolilor primari şi secundari la combinaţii carbonilice 390
6.3.3. Oxidarea alcoolilor primari şi a aldehidelor la acizi 392
6.4. Obţinerea chinonelor prin reacţii de oxidare 394

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

6.4.1. Obținerea chinonelor de la hidrocarburi aromatice nesubstituite 394
6.4.2. Obținerea chinonelor de la compuși aromatici cu grupe funcționale 396
6.5. Oxidare prin ruperea legăturii C—C 398
6.5.1. Oxidarea legăturilor multiple C—C 399
6.5.2. Scindare glicolică 401
6.5.3. Scindarea oxidativă a alcoolilor secundari și a cetonelor 402
6.6. Dehidrogenarea hidrocarburilor și a compușilor hidroaromatici 405
6.7. Bilbiografie 411

7. Reacțiile combinațiilor carbonilice. 412
7.1. Reacțiile combinațiilor carbonilice cu baze 415
7.1.1. Reacțiile aldehidelor și cetonelor cu combinațiile aminice 419
7.1.2. Reacțiile aldehidelor și cetonelor cu apă și alcooli 426
7.1.3. Reacțiile aldehidelor și cetonelor cu obținere de mercaptali și combinații bisulfitice 431
7.1.4. Reacțiile aldehidelor și cetonelor cu fosfinalchene (Reacția Wittig) 432
7.1.5. Reacțiile acizilor carboxilici și ale derivaților acestora cu baze 434
7.1.5.1. Obținerea esterilor prin alcooliza acizilor carboxilici și a derivaților carboxilici 436
7.1.5.2. Obținerea amidelor prin aminoliza acizilor carboxilici și a derivaților lor . . . 446
7.1.5.3. Hidroliza derivaților acizilor carboxilici 452
7.1.5.4. Acidoliza acizilor carboxilici și a derivaților lor 459
7.1.5.5. Reacțiile derivaților de acizi carboxilici cu enamine 465
7.1.6. Adiția bazelor la nitrili 467
7.1.7. Adiția bazelor la unele combinații carbonilice speciale (bioxid de carbon, sulfură de carbon, izocianați, izotiocianați, cetene) 470
7.1.8. Reducerea combinațiilor carbonilice cu metale și hidrogen în stare născîndă. Reducerea Kijner-Wolff 472
7.1.8.1. Hidrogenarea catalitică a combinațiilor carbonilice 473
7.1.7.2. Reducerea combinațiilor carbonilice cu metale nenobile. 478
7.1.8.3. Reducerea Kijner-Wolff 483
7.2. Reacțiile combinațiilor carbonilice cu compuși cu hidrogen activ 485
7.2.1. Adiția acidului cianhidric la aldehide și cetone 487
7.2.2. Etinilarea combinațiilor carbonilice 492
7.2.3. Reacția aldolică 494
7.2.4. Reacția Knoevenagel 501
7.2.5. Reacția Mannich 505
7.2.6. Condensarea esterică 509
7.2.7. Reacția clorurilor și anhidridelor de acizi cu combinații C—H-acide (acilarea combinațiilor C—H-acide) 518
7.2.8. Scindarea esterică și scindarea acidă a derivaților β-dicarbonilici 520
7.2.9. Halogenarea și alchilarea derivaților carbonilici 523
7.2.9.1. Halogenarea derivaților carbonilici 524
7.2.9.2. Alchilarea derivaților carbonilici 526
7.3. Reacțiile derivaților carbonilici cu criptobaze 530
7.3.1. Reducerea Meerwein-Ponndorf-Verley și oxidarea Oppenauer 531
7.3.2. Reacțiile Cannizzaro și Claisen-Tișcenko 534
7.3.3. Reacția Leuckart-Wallach 537
7.3.4. Reducerea derivaților carbonilici cu hidruri complexe 539
7.3.5. Aspectele sterice ale reducerii derivaților carbonilici cu criptobaze 542
7.3.6. Reacții cu derivați metaloorganici 544

BCU

7.4. Reacţiile derivaţilor carbonilici vinilogi 550
7.4.1. Adiţii de amine la derivaţi carbonilici α, β-nesaturaţi 552
7.4.2. Adiţia de apă, acizi hidrohalogenaţi, hidrogen sulfurat, alcooli şi mercaptani la derivaţi carbonilici α, β-nesaturaţi 555
7.4.3. Adiţia combinaţiilor C—H-acide la derivaţi carbonilici vinilogi (adiţia Michael) 557
7.4.4. Adiţia de amide la derivaţi carbonilici α, β-nesaturaţi 561
7.5. Indicaţii bibliografice 562

8. Reacţii ale altor derivaţi carbonilici heteroanalogi 567
8.1. Reducerea nitroderivaţilor şi nitrozoderivaţilor 569
8.2. Reacţiile acidului azotos 574
8.2.1. Reacţiile acidului azotos cu aminoderivaţi 575
8.2.2. Reacţiile acidului azotos cu alcooli (esterificare) 579
8.2.3. Reacţiile acidului azotos cu combinaţii C—H-acide 579
8.3. Reacţiile sărurilor de diazoniu 581
8.3.1. Descompunerea şi reducerea 581
8.3.2. Reacţiile Sandmeyer 584
8.3.3. Azocuplarea. Coloranţi azoici 586
8.4. Cîteva reacţii ale diazoderivaţilor alifatici 591
8.4.1. Obţinerea diazoalcanilor 591
8.4.2. Reacţiile diazoderivaţilor alifatici cu acizi protonici 593
8.4.3. Reacţiile diazoderivaţilor alifatici cu derivaţi carbonilici 594
8.4.4. Adiţia diazoderivaţilor la legătura dublă şi triplă 597
8.4.5. Formarea carbenelor şi reacţiile acestora 598
8.5. Reacţiile derivaţilor acizilor sulfonici 599
8.6. Indicaţii bibliografice 606

9. Transpoziţii 607
9.1. Transpoziţii 1, 2 nucleofile 608
9.1.1. Transpoziţii la atomul de carbon 609
9.1.1.1. Transpoziţia pinacolică 610
9.1.1.2. Transpoziţia Wagner-Meerwein 612
9.1.1.3. Transpoziţia Wolff 614
9.1.2. Transpoziţii la atomul de azot 616
9.1.2.1. Degradarea Hofmann 617
9.1.2.2. Degradarea Curtius 618
9.1.2.3. Reacţia Schmidt 620
9.1.2.4. Transpoziţia Beckmann 623
9.1.3. Transpoziţii la atomul de oxigen 625
9.2. Transpoziţii la aromate 626
9.2.1. Transpoziţia benzidinică 627
9.2.2. Sinteza indolului după Fischer 628
9.2. Transpoziţii ilidice 630
9.3.1. Transpoziţia Wittig 630
9.3.2. Transpoziţia Michaelis-Arbuzov 631
9.4. Indicaţii de literatură 631

E. Identificarea substanţelor organice

1. Probe preliminare şi încercări pentru grupări funcţionale 636
1.1. Probele preliminare 637

1.1.1. Aspectul exterior al substanței 637
1.1.2. Determinarea constantelor fizice 637
1.1.3. Probe de ardere și de calcinare 637
1.1.4. Identificarea elementelor 638
1.1.5. Determinarea solubilității 639
1.1.6. Planul unei identificări chimice cu luare în considerare îndeosebi a probelor preliminare 641
1.2. Testarea grupărilor funcționale 641
1.2.1. Testarea derivaților nesaturați 642
1.2.1.1. Reacția cu bromul 642
1.2.1.2. Reacția cu permanganat 642
1.2.2. Testarea aromatelor 643
1.2.2.1. Reacția cu acidul azotic 643
1.2.2.2. Reacția cu cloroform și clorură de aluminiu 643
1.2.3. Testarea unor substanțe puternic reducătoare (reacția cu soluție amoniacală de argint) 643
1.2.4. Indicații pentru aldehide și cetone 644
1.2.4.1 Reacția cu dinitrofenilhidrazină 644
1.2.4.2. Reacția cu soluția Fehling 644
1.2.4.3. Reacția cu fuxină-bioxid de sulf (reactiv Schiff) 644
1.2.5. Indicații privind alcoolii, fenolii, enolii 645
1.2.5.1 Reacția cu reactivul de azotat de ceriu și amoniu 645
1.2.5.2. Reacția cu clorură ferică 645
1.2.5.3. Reacția cu săruri de cupru (II) 645
1.2.5.4. Reacția cu clorură de zinc/acid clorhidric (reactiv Lukas) 646
1.2.5.5. Reacția cu reactivul Deniges 646
1.2.6. Proba cu iodoform (reacția cu hipoiodit de sodiu) 646
1.2.7. Indicații privind derivați saponificabili în mediu alcalin 647
1.2.7.1. Reacția cu hidroxid de sodiu (proba Rojahn) 647
1.2.7.2. Reacția cu hidroxilamina (testul acidului hidroxamic) 647
1.2.7.3. Reacția cu hidroxid de potasiu concentrat 648
1.2.8. Indicații privind aminele 648
1.2.8.1. Reacția cu cloroform (proba izonitrilului) 648
1.2.8.2. Reacția cu acidul azotos 648
1.2.8.3. Reacția cu ninhidrina 649
1.2.9. Indicații privind nitro- și nitrozoderivații 649
1.2.9.1. Reacția cu zinc și clorură de amoniu 649
1.2.9.2. Reacția formei aci cu clorură ferică 649
1.2.9.3. Reacția formei aci cu acid azotos 649
1.2.10. Indicații privind hidrolizabilitatea atomilor de halogen 650
1.2.11. Indicații privind mercaptanii și tiofenolii 650
1.2.11.1. Reacția cu săruri de metale grele 650
1.2.11.2. Reacția cu acidul azotos 650
1.2.11.3. Reacția cu pentacianonitrozil ferat (III) disodic (nitroprusiat de sodiu) . . . 651

2. Obținerea derivaților 651
2.1. Eteri 651
2.1.1. Scindarea eterului cu acid iodhidric respectiv bromhidric 652
2.1.2. Scindarea eterului cu clorură de zinc/clorură de 3,5-dinitrobenzoil 652
2.2. Aldehide și cetone 652

BCU ASE BIBLIOTECA UNIVERSITARĂ

2.2.0.1. Obținerea fenilhidrazonelor 652
2.2.0.2. Obținerea semicarbazonelor 653
2.2.0.3. Obținerea derivatului dimedonic 653
2.2.0.4. Determinarea greutății echivalente prin titrarea oximelor 653
2.2.1. Chinone 653
2.2.1.1. Obținerea semicarbazonelor 653
2.2.1.2. Obținerea diacetaților de hidrochinonă 653
2.2.2. Monozaharide 654
2.2.3. Acetali și cetali 654
2.3. Alcooli 654
2.3.1. Alcooli primari și secundari 654
2.3.1.1. Obținerea esterilor acidului nitrobenzoic 654
2.3.1.2. Obținerea semiesterilor acidului 3-nitro-ftalic 655
2.3.1.3. Obținerea uretanilor 655
2.3.2. Alcoolii terțiari 655
2.3.2.1. Obținerea picraților de *S*-alchilizotiouree 655
2.3.2.2. Determinarea greutății echivalente 655
2.4. Amine 655
2.4.1. Obținerea benzamidelor 656
2.4.2. Obținerea benzen- și toluensulfonamidelor și separarea Hinsberg 656
2.4.3. Obținerea feniltioureelor 656
2.4.4. Obținerea iodurilor și tosilaților cuaternari de metil 656
2.4.5. Obținerea picraților, picrolonaților și stifnaților 656
2.4.6. Determinarea greutății echivalente 657
2.5. Aminoacizi 657
2.5.1. Obținerea benzamidelor 657
2.5.2. Obținerea fenilureelor 657
2.5.3. Cromatografie pe hîrtie 657
2.6. Acizi carboxilici 657
2.6.1. Obținerea *p*-brom și *p*-fenilfenacilesterilor 657
2.6.2. Obținerea amidelor 658
2.6.3. Obținerea *N*-benzilamidelor acizilor carboxilici 658
2.6.4. Obținerea anilidelor acizilor carboxilici 658
2.6.5. Determinarea greutății echivalente 658
2.7. Amidele și nitrilii 659
2.7.1. Obținerea acizilor carboxilici 659
2.7.2. Obținerea aminelor (reducere Bouveault-Blanc) 659
2.8. Esteri și acizilor carboxilici 659
2.8.1. Obținerea acizilor carboxilici și a alcoolilor 659
2.8.2. Obținerea esterilor acidului 3,5-dinitrobenzoic 660
2.8.3. Obținerea amidelor 660
2.9. Derivați halogenați 660
2.9.1. Obținerea anilidelor de acizi 660
2.9.2. Obținerea picraților de *S*-alchilizotiouree 661
2.10. Hidrocarburi 661
2.10.1. Hidrocarburi aromatice 661
2.10.1.1. Obținerea sulfonamidelor 661
2.10.1.2. Obținerea acizilor *o*-aroilbenzoici 661
2.10.1.3. Obținerea nitroderivaților 662
2.10.1.4. Obținerea aducților cu acidul picric 662

2.10.1.5. Oxidarea cu permanganat de potasiu sau acid cromic 662
2.10.2. Hidrocarburi alifatice saturate (parafine și cicloparafine) 662
2.10.3. Hidrocarburi alifatice nesaturate 662
2.10.3.1. Transformare în derivați carbonilici (caracterizarea acestora sub formă de 2,4-dinitrofenilhidrazone) 662
2.10.3.2. Hidratarea derivaților acetilenici 663
2.11. Nitro- și nitrozoderivați 663
2.11.1 Obținerea aminelor cu staniu/acid clorhidric 663
2.11.2. Obținerea aminelor cu hidrat de hidrazină/nichel Raney 663
2.12. Mercaptani și tiofenoli 663
2.12.1. Obținerea 3,5-dinitrotiobenzoaților 663
2.12.2. Obținerea 2,4-dinitrofeniltioeterilor și oxidarea acestora la sulfone 663
2.12.3. Determinarea greutății echivalente 664
2.13. Fenoli 664
2.13.1. Obținerea benzoaților 664
2.13.2. Obținerea uretanilor 664
2.13.3. Obținerea bromfenolilor 664
2.13.4. Obținerea acizilor ariloxiacetici 664
2.14. Acizii sulfonici 665
2.14.1. Obținerea sulfonaților de *S*-benzilizotiouree 665
2.14.2. Obținerea sulfonamidelor 665
2.14.3. Determinarea greutății echivalente 665

3. Separare de amestecuri 665

4. Exerciții 666

5. Indicații bibliografice 666

6. Tabele pentru caracterizarea combinațiilor organice 667

F. Obținerea, purificarea și proprietățile reactivilor mai importanți, solvenți și substanțe auxiliare (Anexa de reactivi) . . 668

G. Toxicitatea celor mai importante substanțe 691

Privire generală asupra metodelor uzuale pentru prepararea celor mai importante clase de combinații (Registru de metode) 715

Indice de subiecte 719

731

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

A. Introducere în tehnica de laborator

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

1. Metode și materiale folosite în laboratoarele de chimie organică

1.1. Sticle și legături din sticlă

În laboratoarele de chimie sticla este materialul cel mai frecvent utilizat la construirea aparatelor și a vaselor de laborator.

Sticla de Turingia este o sticlă moale, se prelucrează ușor dar are rezistență relativ scăzută la acțiunea substanțelor chimice. Datorită coeficientului de dilatație relativ mare (cca de cincisprezece ori mai mare decît cel al sticlei de cuarț) și a rezistenței slabe la șocuri termice, se pretează mai puțin la fabricarea aparatelor supuse solicitărilor termice, de ex. baloane de distilare, refrigerente etc. Are un preț de cost relativ scăzut.

Sticla Jena 20 este o sticlă de tip borosilicatic, are bună rezistență față de apă, acizi, baze, este relativ rezistentă la șocuri termice (190°C) și are coeficientul de dilatație termică relativ mic (de opt ori mai mare decît la sticla de cuarț). Se folosește la aparatele supuse solicitărilor termice (baloane de distilare, refrigerente, coloane etc.). Prețul relativ ridicat al acestei sticle este compensat prin durabilitatea crescută a aparatelor.

O variantă îmbunătățită a sticlei Jena 20 este *sticla Rasotherm*. Ea posedă rezistență chimică ameliorată și datorită coeficientului de dilatație mic, permite realizarea aparatelor de sticlă cu pereți mai groși, conferindu-le în felul acesta rezistență mecanică sporită. Rezistența la șocuri termice este de 250°C. *Sticla Pirex* are proprietăți asemănătoare cu sticla Rasotherm.

Sticla Supremax este folosită exclusiv pentru realizarea aparatelor cu solicitări termice ridicate, de ex. tuburi de piroliză și are o rezistență la șocuri termice de 680°C. Fiind relativ fragilă, pentru fabricarea tuburilor de presiune, se folosește *sticla Durobax*, care prezintă un plus de rezistență la presiune.

Pentru fabricarea aparatelor și vaselor supuse solicitărilor termice foarte ridicate se folosește *sticla de cuarț* și *sticla silicioasă*.

Aceasta din urmă este o sticlă de cuarț cu aspect lăptos și este mai ieftină decît prima. Datorită rezistenței ridicate la temperatură (temperatura de înmuiere peste 1400°C) și avînd coeficient de dilatație termică foarte scăzut ($5{,}8 \cdot 10^{-7}$ cm $\cdot K^{-1}$), are rezistență la șocuri termice foarte ridicată. Avînd în vedere că sticla de cuarț se prelucrează foarte greu, aparatele confecționate din acest material sînt foarte scumpe. Sticla obișnuită fiind opacă pentru radiația UV, părțile componente ale unui aparat optic pentru radiații UV trebuie să fie confecționate din cuarț (de ex. Lampă de mercur imersată, vezi fig. 1.22).

Pentru deosebirea diferitelor sorturi de sticlă, acestea sînt marcate prin benzi colorate (de ex. sticla Jena 20 — bandă neagră), sau prin gravarea denumirii sticlei pe vase, baloane etc. În lipsa unor marcaje vizibile,

sticlele se pot deosebi între ele după culoarea spărturii proaspete, sau a topiturii.

Dintre sticlele fabricate la noi în țară amintim *sticla Turdaterm* sau *Pyrom*, care prin proprietățile lor se aseamănă cu sticla Rasotherm, și *sticla Turda*, cu proprietăți mai slabe, aducînd cu sticla Turingia.

Părțile componente ale unui aparat de sticlă se pot îmbina prin sudură [1]). Aparatele din sticlă realizate prin sudarea părților componente sînt mai puțin universale în utilizare și se folosesc mai rar, de ex. în instalații de vid înaintat. În majoritatea cazurilor, în chimia organică preparativă, legăturile dintre părțile componente ale unui aparat din sticlă se realizează prin șlifuri. În fig. A.1 sînt redate tipurile de șlifuri mai des

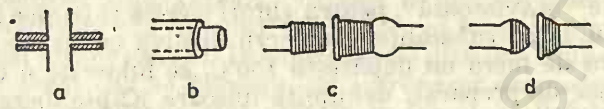


Fig. A.1. Diferite tipuri de șlifuri: a) șlif plan, de ex. la exicator; b) șlif cilindric, de ex. la agitatoare mecanice și pompe de recirculare (vezi fig. A.6); c) șlif conic; d) șlif sferic.

utilizate. Șlifurile conice normale (NS) sînt cel mai frecvent folosite. Un asemenea șlif constă dintr-un manșon și un con. Cu ajutorul a două cifre se marchează diametrul maxim și lungimea șlifului, de ex. NS 29/32, NS 14,5/23, NS 45/40 etc. în instalațiile de vacuum se folosesc șlifuri „lungi" pentru asigurarea unei bune etanșeități, de ex. NS 29/42.

Șlifurile cu diametre diferite se pot îmbina cu piese numite reducții (fig. A.2). Cu ajutorul pieselor prevăzute cu șlifuri conice normale se pot asambla în timp scurt aparate de laborator foarte complexe.

A.2. Reducții

În folosirea aparaturii cu șlifuri normale se au în vedere următoarele:

a) manșonul și conul șlifurilor trebuie să fie din același fel de sticlă, în caz de nevoie manșonul poate să fie dintr-o sticlă cu coeficient de dilatație mai mare;

b) îmbinarea celor două părți componente ale unui șlif se face introducînd prin răsucire ușoară conul în manșon;

c) șlifurile se feresc de contactul cu substanțe puternic alcaline sau polimerizabile.

Șlifurile sferice se întîlnesc de obicei la aparate mari, unde se cere flexibilitate mare, ce nu se poate realiza cu șlifuri conice. Aceste șlifuri

[1]) La o îmbinare prin topire, părțile ce se sudează trebuie să aibă același coeficient de dilatație termic, dacă sudura este expusă solicitărilor termice (același fel de sticlă), și poate să difere cu 10% dacă nu este expus șocurilor termice.

se demontează foarte ușor, ele nu asigură însă etanșeitate nici la suprapresiuni mici, dar sînt foarte potrivite pentru aparate de vid. Ele sînt mai scumpe decît șlifurile conice. În special cînd se lucrează în vid, șlifurile se ung. Ungerea șlifurilor se face cu precauție, pentru a evita contactul substanțelor chimice din aparat cu unsoarea, ceea ce ar duce la impurificarea lor. De obicei se pune o cantitate mică de unsoare pe con sub forma unui inel, apoi introducînd în manșon se răsucește ușor pînă ce unsoarea se distribuie uniform pe suprafețele în contact. Șliful uns corect trebuie să fie transparent!

Pentru ungere se pot folosi: vaseline și grăsimi animaliere la robinete, șlifuri plane (exicator) și conice, dacă aparatele funcționează la presiunea normală; unsoarea Ramsay (soluție de cauciuc în vaselină), în cele două forme „mijlocie" și „vîscoasă", pentru șlifuri sferice și conice folosite în instalațiile de vid. Dacă substanțele în lucru dizolvă cu ușurință grăsimile, iar temperatura de lucru nu depășește 150°C, se folosește o unsoare solubilă în apă, ușor de preparat, denumită unsoare Kapsenberg (vezi anexa cu reactivi). Pentru experiențe în vid înaintat se folosesc apiezonul, grăsimi siliconice, materiale care au presiune de vapori extrem de scăzută.

Șlifurile înțepenite nu se pot desface prin răsucire. În acest caz se împinge conul cu degetele mari ținînd aparatul cu celelalte degete, sau se încălzește ușor manșonul la flacăra unui bec de gaz (cca 70°C), avînd grijă să nu se încălzească și conul. De asemenea, se poate folosi un ciocan de lemn cu care se lovește ușor șliful (de ex. scoaterea dopurilor din sticle).

Dopurile de plută, de cauciuc, precum și legăturile de cauciuc au o importanță mai mică. Comparativ cu șlifurile, pluta nu ține la vid și este atacată de multe substanțe chimice. Dopurile și tuburile de cauciuc nu rezistă la acțiunea halogenilor, acizilor tari și se umflă în prezența solvenților organici. În cazul cînd se lucrează cu clor, acid bromhidric, fosgen, ozon etc., se pot folosi tuburi din polietilenă sau policlorură de vinil (PVC). Se încălzesc ușor capetele în apă fierbinte, apoi se fixează pe tuburile de sticlă.

1.2. Vase de lucru

În laboratoarele de chimie organică se folosesc în primul rînd vasele uzuale în practica de chimie anorganică, deci eprubete, pahare, baloane Erlenmeyer, baloane cu fund plat și rotund etc. Cînd se folosesc reactivi în cantități foarte mici sînt recomandate eprubetele. Paharele nu se folosesc în cazul solvenților organici cu temperatura de fierbere joasă și presiunea de vapori ridicată. Foarte potrivite sînt în acest caz baloanele Erlenmeyer (eventual cu șlif normal), care se pot închide ușor cu un dop (rodat).

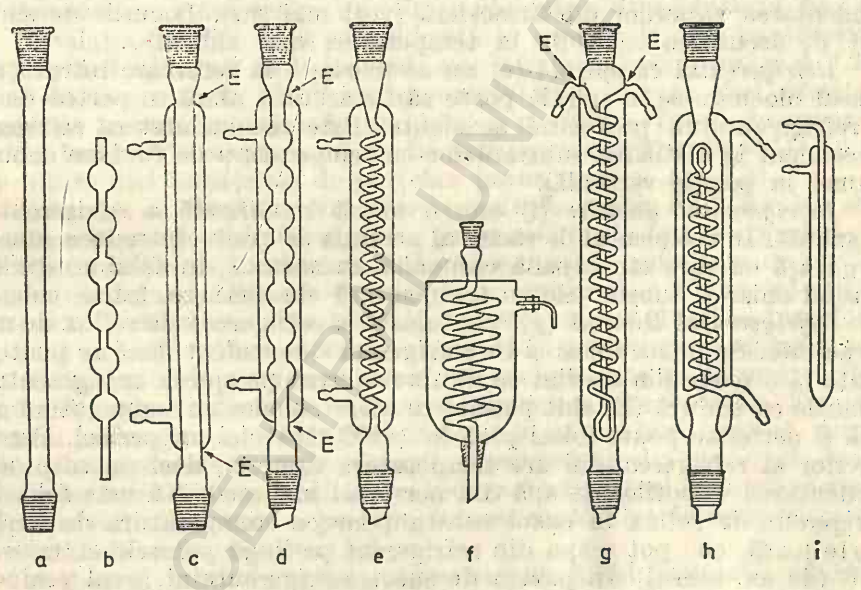
Atenție deosebită la baloanele cu fund plat, ele nu se ¡videază niciodată (pericol de implozie!).

Ca vase de distilare și de colectare se folosesc deobicei baloane cu fund rotund sau sub formă de pară. Baloanele cu fund conic sînt folosite ca vase de distilare pentru cantități semimicro. forma lor permițînd eva-

porarea substanţelor pînă la reziduuri infime (vezi fig. A.59). Pentru reacţii complicate se apelează la baloane cu două, trei, sau patru gîturi (vezi fig. A.4). Se poate uşura munca în laborator, notînd pe fiecare pahar sau vas greutatea lui.

1.3. Refrigerente

Substanţele organice, în majoritatea cazurilor, sînt încălzite în timpul reacţiei, adesea împreună cu solventul organic în care se află dizolvate. Vasele de reacţie încălzite se prevăd cu refrigerente pentru a evita evaporarea substanţelor. Vaporii se condensează pe suprafaţa rece a refrigerentului şi condensul curge înapoi în vasul de reacţie (*refrigerent ascendent* sau *de reflux*). În procesele de distilare condensul se culege separat şi în acest caz se foloseşte un *refrigerent descendent*. Tipurile de refrigerent mai des folosite sînt arătate în fig. A.3. *Refrigerentul cu aer* este cel mai simplu (a), dar din cauza capacităţii mici de răcire se foloseşte



A.3. Diferite tipuri de refrigerente

numai în cazul substanţelor cu temperatura de fierbere peste 150° C. Îşi găseşte aplicaţie ca refrigerent ascendent, însă nu este eficace din cauza curgerii laminare a fluidului din tub, ceea ce duce la scăparea substanţelor. Forma (b) este mai avantajoasă ca refrigerent ascendent, se utilizează în scopuri semimicropreparative unde cantitatea de căldură degajată nu este prea mare. În acest caz este suficientă răcirea cu aer chiar şi la substanţe cu temperatura de fierbere destul de scăzută. Forma (a) se poate folosi şi ca refrigerent descendent la viteze de distilare nu prea mari, în

cazul substanţelor cu temperatura de fierbere ridicată. O formă deosebită a refrigerentului cu aer este „forma sabie", reprezentată în fig. A.57.

Refrigerentul Liebig (c) este folosit foarte des ca refrigerent descendent (pînă la 160°C). Pentru răcire se foloseşte un curent de apă, dacă temperatura este sub 120°C, şi apă staţionară dacă temperatura este între 120 şi 160°C. Din cauza suprafeţei de răcire relativ mici, nu este recomandat ca refrigerent de refluxare, decît în cazul substanţelor cu temperatura de fierbere peste 100°C. În afară de aceasta, în poziţie de refluxare, vaporii din aer, condensaţi pe pereţii exteriori, pot pătrunde în balonul de distilare prin spaţiile capilare ale şlifului. Pentru evitarea acestui lucru, şliful se unge, sau deasupra şlifului se înfăşoară coloana cu hîrtie de filtru care reţine condensul ce curge spre balon. În cazul substanţelor cu temperatura de fierbere foarte ridicată, în locurile de sudură ale refrigerentului (E în fig. A.3), pot lua naştere tensiuni şi fisuri. Din acest motiv la confecţionarea refrigerentului Liebig nu se foloseşte sticlă Turingia sau Turda.

Refrigerentul cu bule (d) se foloseşte numai pentru refluxare. Din cauza bulelor, vaporilor li se imprimă o curgere turbulentă, ceea ce favorizează transferul de căldură şi răcirea se face în condiţii mai bune decît la refrigerentul Liebig. Se iau precauţiile necesare şi în acest caz privind condensarea vaporilor din atmosferă (vezi mai sus). Locurile de sudură sînt de asemenea sensibile la temperaturi mai ridicate.

Refrigerentul cu spirală (e) nu se foloseşte la refluxare întrucît condensul blocîndu-se în spirală poate să fie aruncat afară în partea de sus a refrigerentului, provocînd accidente. Este recomandat ca refrigerent descendent la distilarea substanţelor cu temperatura de fierbere coborîtă (numai în poziţie verticală).

Refrigerentul Städeler (f) este o formă modificată a refrigerentului cu spirală. În recipientul de răcire al acestuia se poate introduce amestec de gheaţă cu sare sau zăpadă carbonică cu acetonă, în felul acesta condensînd chiar şi substanţele cu temperatură de fierbere foarte coborîtă.

Refrigerentul Dimroth (g) este folosit ca refrigerent de reflux de mare eficacitate. Se poate folosi şi ca refrigerent descendent dacă se poate renunţa la o parte din distilat ce rămîne aderent pe spirele refrigerentului. Locurile cu sudură (E) sînt plasate în afara zonelor cu temperatură ridicată şi astfel se poate folosi pînă la 160°C fără nici un pericol. Peretele exterior al refrigerentului are temperatura camerei, deci nu se produce condensarea vaporilor de apă din aer (vezi mai sus). Nu este folosit ca refrigerent de reflux în cazul substanţelor cu temperatura de fierbere foarte joasă, ce pot scăpa din refrigerent pe lîngă peretele exterior nerăcit (de ex. eterul). În partea de sus a refrigerentului, aerul venind în contact direct cu spirala rece condensează vaporii de apă, impurificînd produsul. Pentru evitarea acestui inconvenient, refrigerentului i se ataşează un tub de uscare (vezi fig. A.4a).

Din combinarea refrigerenţilor Liebig (c) şi Dimroth (g) rezultă *refrigerentul intensiv*, reprezentat în fig. A.3h. Este foarte util în cazul substanţelor cu temperatura de fierbere foarte joasă, chiar şi solvenţii foarte volatili (eteri) sînt condensaţi aproape în întregime. Din cauza construcţiei complicate, este scump şi se foloseşte numai acolo unde celelalte tipuri nu corespund. Avînd o greutate destul de mare, în timpul lucrului trebuie bine fixat.

Refrigerentul deget (i) se introduce în vasele de reacţie şi este utilizat în special în scopuri semimicropreparative. Dacă se fixează în vase de laborator cu un dop de cauciuc, sau cu ajutorul unui furtun (vezi fig. A.4f), trebuie avut grijă ca vasul să mai aibă încă o deschidere liberă!

Apa de răcire nu se întrerupe niciodată în timpul lucrului pentru a evita incendiile şi exploziile!

Adesea, garniturile de la robinete se umflă, ceea ce duce la întreruperea apei de răcire. În cazul aparatelor importante (pompe de difuzie cu mercur sau cu ulei), în circuitul apei de răcire se montează dispozitive de siguranţă cuplate cu încălzirea, pentru evitarea accidentelor sau deteriorarea aparatelor la întreruperea apei.

1.4. Aparate specifice laboratorului de chimie organică

Cîteva dintre aparatele cele mai importante construite prin asamblarea elementelor constructive cu şlifuri normale sînt arătate în fig. A.4.

Instalaţia din fig. A.4a este folosită în procese la care partenerii de reacţie pot fi adăugaţi de la început, sau la recristalizări (vezi şi A.2.2.2). Tubul de uscare de la vîrful refrigerentului este necesar cînd amestecul de reacţie trebuie protejat de umiditatea mediului. Tubul de uscare se verifică înainte de montare, să nu fie astupat (se suflă prin el!). Nu trebuie uitate nici bucăţelele de porţelan poros (vezi şi A.1.7.2).

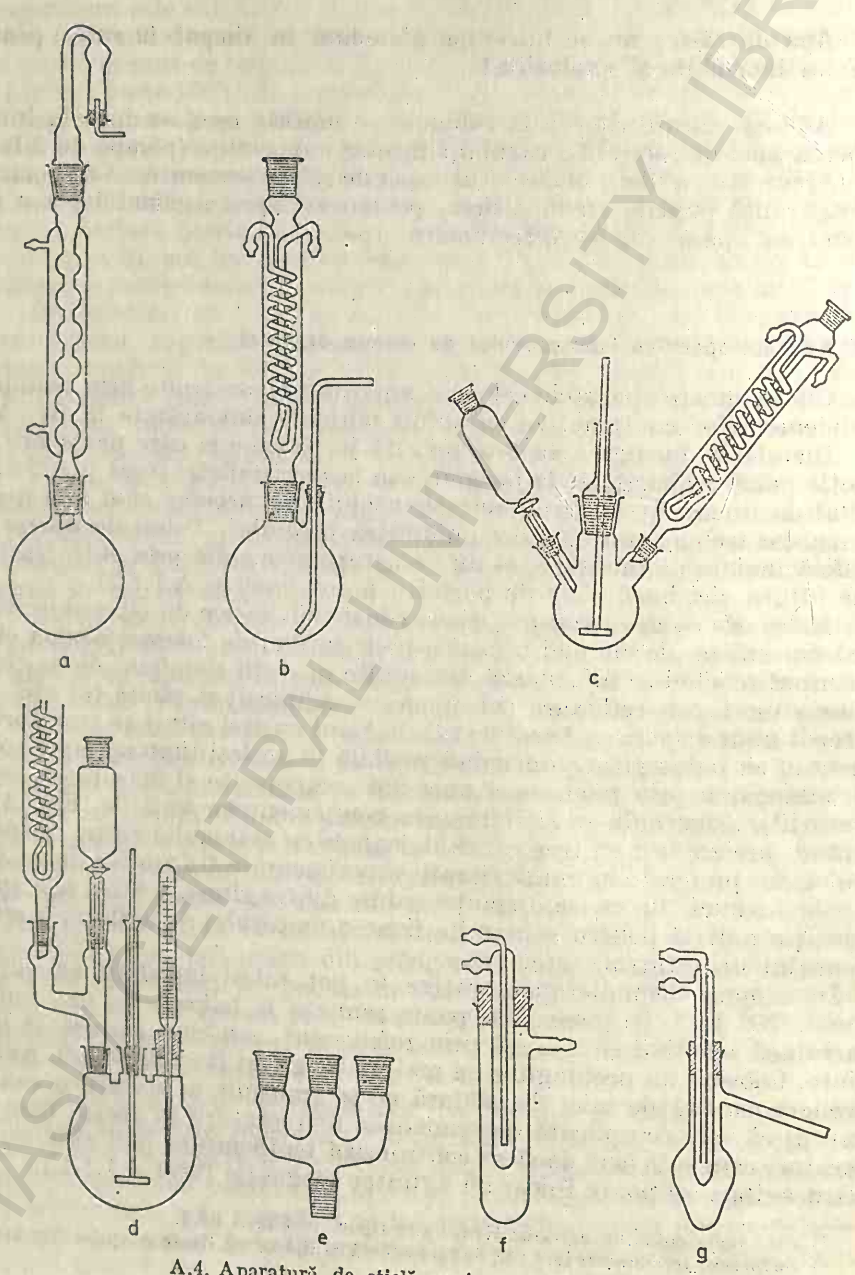
Baloanele cu două sau trei gîturi constituie vasele de laborator standard (specifice) ale chimiei organice preparative. Se folosesc atunci cînd în timpul reacţiei se efectuează mai multe operaţii simultan, de ex. barbotarea unui gaz, refluxare (b), picurare, agitare[1]) şi răcire (c) etc. Cu ajutorul unui *dispozitiv Anschütz* (d), balonul cu trei gîturi se transformă într-unul cu patru gîturi, devenind posibilă în acelaşi timp agitarea soluţiei, adăugarea prin picurare a unei noi componente şi măsurarea temperaturii[2]), asigurîndu-se şi refluxarea componentelor volatile. Fig. A.4e arată un prelungitor cu trei gîturi. Baloanele cu mai multe gîturi dispuse paralel sînt preferate în multe situaţii experimentale din motive de spaţiu. La baloane mici, din cauza distanţei reduse dintre gîturi, acestea se dispun în poziţie radială pentru a permite fixarea motorului de agitare, a refrigerentului de refluxare etc. (c).

În scopuri semimicropreparative se pot folosi instalaţii cu şlifuri normale NS 14,5. În general se poate renunţa la baloane cu mai multe gîturi dacă reactivii se adaugă prin refrigerent, sau cum s-a arătat mai înainte, folosind un prelungitor cu mai multe gîturi (vezi fig. A.4e). Avînd în vedere cantităţile mici de căldură ce se transmit în asemenea cazuri şi faptul că este complicată determinarea temperaturii în aceste vase de laborator, este suficient dacă se controlează temperatura băii exterioare. Pentru agitare se poate folosi un agitator magnetic (vezi A.1.5.1.).

[1]) Este reprezentat un agitator KPG; alte tipuri vezi la A.1.5.1.

[2]) Se folosesc termometre fără şlif, de tip baghetă cu tijă lungă, fixate cu ajutorul unui dop de cauciuc, plută sau de PVC.

În fig. A.170 sînt reprezentate părţile componente ale unei aparaturi puţin costisitoare, uşor de realizat, ce se poate folosi în majoritatea operaţiilor cu cantităţi semimicro. Cu ajutorul lor se pot realiza uşor două construcţii simple de vase cu încălzire şi refluxare (fig. A.4f şi A.4g).



A.4. Aparatură de sticlă pentru reacţii organice

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Varianta a doua are şi avantajul că permite în continuare distilarea produsului direct din balonul de reacţie (transformarea aparatului în acest scop vezi în fig. A.59).

La *fixarea aparatelor* pe stative se are în vedere ca clemele de fixare să aibă un strat subţire de plută, iar ghearele de prindere să fie îmbrăcate cu tub de cauciuc. Mufele se aşează cu partea deschisă în sus.

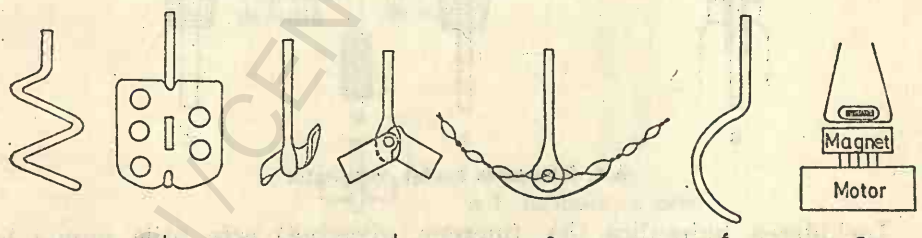
Fixarea baloanelor cu şlif se face cu cleme rotunde, avînd grijă să nu fie strînse prea tare pentru a evita deformarea şlifului. Din acelaşi motiv instalaţiile mari nu se rigidizează total. Aparatele redate în fig. A.4 se fixează pe un singur stativ. La aparate mai mari se folosesc stative fixate în pereţi la care barele de fixare sînt rigide între ele. Agitatoarele, coloanele de distilare etc. se fixează totdeauna în poziţie perfect verticală.

1.5. Amestecarea şi agitarea

Amestecarea şi agitarea au rolul de a realiza un bun contact al componenţilor sistemelor eterogene. În cazul amestecării unor lichide nemiscibile, paletele agitatorului se aşează la linia de separaţie dintre cele două lichide. În medii omogene agitarea este adesea necesară pentru distribuirea uniformă a substanţelor adăugate ulterior, sau pentru evitarea încălzirilor şi concentrărilor locale.

1.5.1. Tipuri de agitatoare

Agitatoare simple se pot realiza uşor cu mijloace proprii dintr-o baghetă de sticlă (fig. A.5a, f). Dacă soluţia de agitat se află în vase cu gît larg, se foloseşte un agitator cu paletă (b). În cazul vaselor cu gît îngust, se recomandă agitatorul cu elice (c), cu aripioare care se desfac sub acţiunea forţei centrifuge (d), precum şi agitatorul Hershberg[1]) (e). Acesta din urmă este util la agitarea sodiului topit, dar necorespunzător la materiale foarte vîscoase. Dacă se amestecă substanţe ce se depun



A.5. Diferite agitatoare

uşor pe pereţii balonului, poate fi folosit un agitator de tip (f), care intră uşor şi într-un balon cu gît îngust. În acest caz se renunţă la măsurarea temperaturii în timpul agitării.

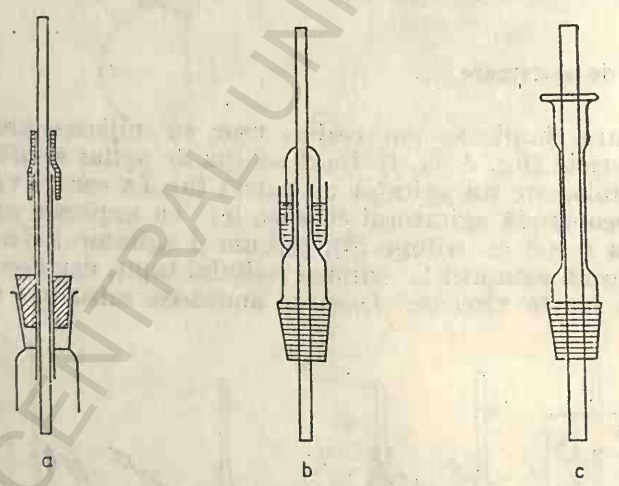
[1]) Sîrma folosită la realizarea acestui agitator trebuie să fie din V2A sau alt oţel superior.

Cu ajutorul agitatorului magnetic (g) se poate amesteca în vase complet închise. El constă dintr-un magnet rotit de un motor, care pune în mişcare o bară de fier acoperită cu sticlă, teflon etc. Se foloseşte la reacţii de hidrogenare, la operaţiuni în vid înaintat etc. Cînd este vorba de cantităţi mici de substanţă, agitatorul magnetic poate înlocui toate celelalte tipuri de agitatoare. Forma barei de fier se alege după forma fundului vasului de reacţie. Barele drepte permit amestecarea doar în baloanele cu fund plat, de ex. Erlenmeyer, sau pahare.

Gazul introdus în soluţie prin barbotare serveşte adesea şi la agitarea acesteia (în special dacă e vorba de cantităţi mici de substanţă).

1.5.2. Ghidaje şi etanşări

Un ghidaj simplu se realizează cu ajutorul unui tub de sticlă fixat într-un dop de plută sau de cauciuc (fig. A.6a). Un asemenea agitator poate să folosească chiar şi la instalaţii cu reflux, la substanţe care au temperatura de fierbere nu prea joasă. Etanşeitatea acestui ghidaj se îmbunătăţeşte cu o bucată de furtun de cauciuc, acoperind trecerea de la tubul de sticlă la axul agitatorului (vezi fig. A.6a). Suprafeţele în frecare se ung cu glicerină sau mai bine cu ulei de ricină.



A.6. Etanşarea axului de agitator

Închiderea hidraulică (b) (mercur, glicerină) este utilă numai la presiunea atmosferică. La instalaţiile cu refluxare se preferă mercurul pentru că acesta nu se amestecă cu condensatul, în plus, rezistă şi la o nu prea mare suprapresiune.

Ghidajul cel mai sigur şi etanş se realizează cu agitatorul KPG(c), ce constă dintr-un tub de sticlă şi ax de precizie cu toleranţă ≙0,01/mm (KPG = *Kerngezogene Präzisions-Glasgeräte*). Preţul acestui ansamblu este destul de ridicat. Pentru ungere se poate folosi ulei de ricină, de para-

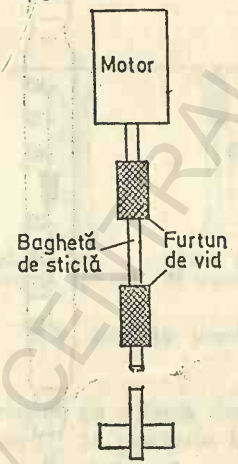
fină sau unsoarea Kapsenberg[1]), dacă nu se operează cu solvenţi ce dizolvă grăsimile. Trebuie menţionat că glicerina pură este un unguent prea puţin vîscos, ceea ce duce la uzura suprafeţelor în frecare şi implicit la micşorarea duratei de viaţă a ghidajului de precizie. Dat fiind că în timpul funcţionării la turaţii mari are loc încălzirea puternică a suprafeţelor de frecare, se recomandă să nu se depăşească 600 turaţii pe minut.

1.5.3. Acţionarea agitatoarelor

Sursa de acţionare este în general motorul electric. Turaţia se reglează cu ajutorul unui transformator sau rezistenţe reglabile. Înainte de a porni agitarea se verifică prin rotirea agitatorului cu mîna, dacă nu atinge peretele vasului sau termometrul. Clemele ce fixează instalaţia se strîng în aşa fel, încît să nu se tensioneze aparatul. Cînd folosim ghidajele KPG, manşonul acestora se fixează separat cu o clemă, dat fiind că în urma frecării se poate desprinde de la balon.

Se are în vedere că electromotoarele folosite nu sînt protejate contra exploziei şi cînd se lucrează cu materiale inflamabile (hidrogen, sulfură de carbon etc.), se înlocuiesc cu turbine de apă sau cu motor pneumatic.

Axul motorului şi al agitatorului, aşezate pe o linie, se cuplează cu ajutorul a două bucăţi de cauciuc de vid şi al unei baghete de sticlă, cum este prezentat în fig. A.7.



A.7. Îmbinare cu cauciuc

1.5.4. Agitare prin basculare

Acest mod de agitare este mai puţin întîlnit în practica de laborator. Se foloseşte la procese ce au loc la suprapresiune în autoclave etc. (vezi A.1.8.2.), cînd un produs dens (praf de zinc sau amalgam de sodiu), tre-

[1]) vezi anexa cu reactivi.

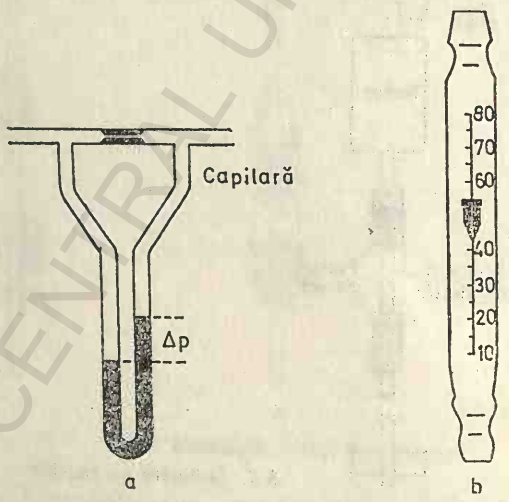
buie menținut distribuit în faza lichidă; de asemenea, cînd se folosesc eprubete ca vase de reacție. Amestecurile în fierbere nu necesită, în general, o agitare suplimentară.

Pentru agitare îndelungată se folosesc mașini de agitat care de obicei nu permit încălzirea sau răcirea vasului de reacție. Vasele de laborator trebuiesc foarte bine fixate în dispozitivul de agitare.

1.6. Alimentarea și dozarea gazelor

Dozarea gazelor se face prin determinarea volumului sau masei lor. Volumul se determină direct sau prin captarea gazului într-un vas calibrat (cilindru gradat, gazometru), sau cu ajutorul pompelor dozatoare și al contoarelor de gaz. Adesea se folosesc așa zisele „contoare umede" umplute cu apă, în care curentul de gaz învîrtește un tambur prevăzut cu un instrument indicator.

Pe cale indirectă volumul gazelor se determină cu ajutorul *reometrelor* și *rotametrelor*. Principiul de măsurare cu reometrul se bazează pe proporționalitatea dintre debitul unui gaz și diferența de presiune ce se creează prin trecerea gazului printr-o capilară (fig. A.8a). Diferența de presiune se determină cu ajutorul unui manometru cu lichid sub formă de U. Etalonarea se face cu un flux de gaz cu debit cunoscut, reprezentînd grafic cantitatea de gaz pe unitatea de timp în funcție de Δp. Etalonarea este valabilă numai pentru un singur fel de gaz.



A.8. Aparate pentru determinarea debitului de gaz: a) reometru; b) rotametru

Rotametrele (fig. A.8b) sînt livrate de către industrie pentru diferite domenii de măsură. Corpul plutitor din rotametru se ridică sau coboară în tubul ușor conic în funcție de debitul gazului. Afară de acestea, cantitatea de gaz poate fi determinată prin cîntărirea, urmărind creșterea

în greutate a vaselor de reacție sau, la cantități mai mari de gaze, scăderea în greutate a flaconului care furnizează gazul.

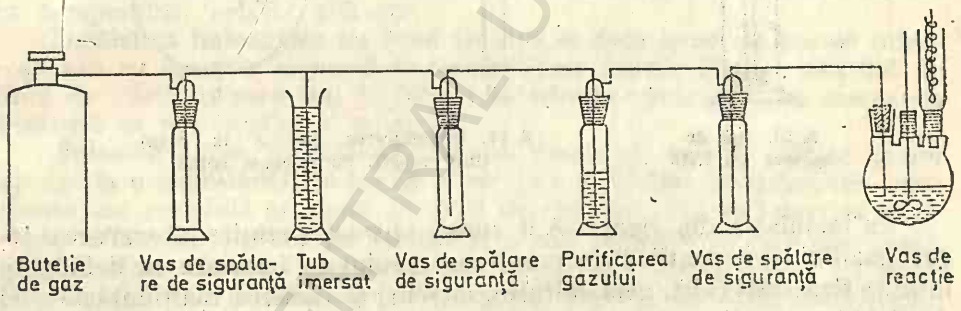
Gazele care se condensează ușor (amoniac, hidrogen sulfurat) se dozează sub formă lichefiată. Lichidul cîntărit se evaporă, iar vaporii se conduc spre vasul de reacție trecînd și printr-un numărător de bule (contor). Pentru lichefierea gazelor se poate folosi instalația descrisă în fig. 3.28c.

Tubul de introducere a gazului în vase de reacție pătrunde de obicei sub nivelul lichidului din vas. În cazul gazelor care se absorb puternic în lichide, există pericolul sifonării soluției în celelalte părți ale aparatului.

Pentru a evita acest lucru, înaintea vasului de reacție, în fluxul gazului, se intercalează un vas gol (de ex. un vas de spălare) în care se captează soluția dacă aceasta se urcă înapoi în instalație. În mod analog imediat după sursa de gaz se conectează un vas gol.

O instalație standard pentru introducerea gazelor este schițată în fig. A.9.

Se mai poate evita sifonarea lichidului din vasul de reacție dacă tubul de gaze nu se introduce în lichid ci se lasă deasupra lui. Agitînd soluția, se obține o absorbire rapidă a gazului și în aceste condiții. Dacă se urmărește o distribuire uniformă a gazului în masa soluției, în scopul



A.9. Instalație pentru alimentare cu gaz

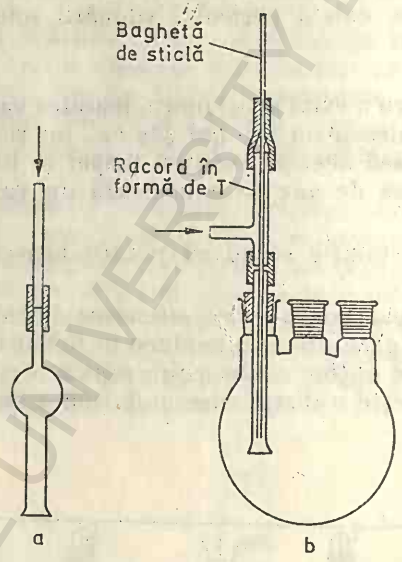
spălării sau absorbției cu viteză deosebit de mare, tubul de introducere a gazului (barbotorul) se prevede la capăt cu o frită (fig. A.10).

Dacă apare un precipitat la introducerea gazului în soluție, printr-o reacție sau prin simpla evaporare a solventului, există pericolul înfundării tubului de gaz. În scopul prevenirii acestui fapt nedorit, se lărgește capătul barbotorului sau se prelungește cu un tub de uscare prin intermediul unei bucățele de tub de cauciuc (vezi fig. A.11a) (tubul de cauciuc trebuie să fie rezistent față de mediul de reacție).

În fig. A.11b este reprezentat un mod de introducere a gazului într-o soluție care permite și îndepărtarea eventual a unui dop solid ce

apare în barbotor, prin împingere cu ajutorul unei baghete de sticlă, fără demontarea aparaturii. În anumite cazuri se recomandă introducerea unui *ventil de siguranță pentru suprapresiune* în fluxul de gaz, în special cînd barbotorul este un tub capilar, cînd se face distilare în vid sau în atmosferă controlată. Siguranța cea mai simplă este *ventilul Bunsen*; ea constă dintr-o bucată de tub de cauciuc crestat cu o lamă pe o lungime de 1—2 cm în direcție longitudinală.

A.10. Vas de spălare cu frită



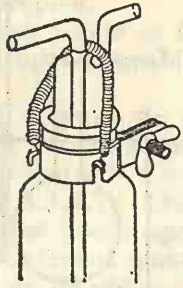
A.11. Introducerea gazului în cazul unor reacții cu produși solizi

În instalația din figura A.9 *tubul imersat* permite observarea ieșirii gazului din ventil. Prin umplerea vasului de imersare cu lichide de diferite densități (apă, acid sulfuric, mercur) și varierea înălțimii coloanei de lichid se realizează suprapresiuni controlate în instalațiile de lucru.

Instalațiile de introducere a gazelor trebuie să permită un control simplu al fluxului de gaz. Dacă lipsește vasul de spălare, rotametrul sau reometrul, se introduce neapărat un *numărător de bule* (vezi fig. 3.28b).

Instalațiile de gaze se controlează înainte de folosire. Un real pericol îl constituie vasele de spălare legate invers, în urma cărui fapt, prin introducerea gazului, lichidul de imersie (de ex. acid sulfuric concentrat) este împins în afara vasului. Între vasele de spălare cu acizi și cele cu hidroxid se intercalează obligatoriu un vas tampon gol. Toate vasele de spălare se fixează cu cleme pe stative, iar capul se fixează cu ajutorul unor mici arcuri de corpul vasului (vezi fig. A.12).

Se verifică apoi dacă vasul de reacţie are o deschidere suficient de mare pentru a evita crearea unei suprapresiuni prea mari. Se controlează de asemenea vasele de adsorbţie cu clorură de calciu, dacă gazul trece uşor prin ele.



A.12. Siguranţă cu arc

1.7. Încălzirea şi răcirea

1.7.1. Surse de căldură, transfer de căldură, băi de încălzire

Vasele de reacţie se încălzesc cu flacără de gaz, aburi sau cu energie electrică.

Alegerea sursei de căldură se face în funcţie de temperatura dorită, de viteza de încălzire, ţinînd seama de regulile de protecţia muncii.

Flacăra unui bec de gaz Bunsen sau Teclu asigură încălzirea rapidă la temperaturi relativ ridicate.

Încălzirea baloanelor cu fund rotund se face lesne cu becuri infraroşii sau cu aşa-zisa *ciupercă de încălzire*, ce constă dintr-o ţesătură de fibră de sticlă în care sînt înglobate rezistenţe electrice. Cu o asemenea ţesătură se pot încălzi şi tuburile.

Folosind surse de căldură directe, electrice, bec de gaz, se poate ajunge la o supraîncălzire locală şi cu greu se obţine temperatura constantă sau reglabilă automat. În afară de aceasta, cînd se lucrează cu lichide inflamabile, protecţia muncii interzice folosirea flăcării deschise[1]).

Pentru evitarea inconvenientelor amintite se folosesc *băile de încălzire*. Ca mediu de transfer de căldură se pot folosi : aer, apă, lichide organice, săruri topite şi metale.

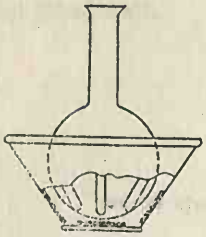
O baie de aer simplă se obţine dacă între balonul de încălzit şi sursa de căldură se intercalează o sită de azbest. Pilnia Babo (fig. A.13), ce se încălzeşte tot cu un bec de gaz, nu îmbunătăţeşte transferul de căldură faţă de sita de azbest.

Baia de aer din sticlă Jena (fig. A.14) are proprietăţi superioare; este curată, are inerţie mică, dar necorespunzătoare cînd e nevoie de transmiterea unei cantităţi mai mari de căldură. La distilare permite observarea bună a procesului de fierbere. Baia de aer se acoperă cu o placă de azbest de formă corespunzătoare.

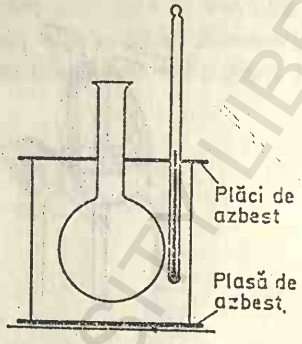
Baia de nisip este foarte inertă şi temperatura este greu controlabilă. În general se poate înlocui, fără probleme, cu alte băi.

[1]) Spiralele înroşite ale unui reşou electric sînt la fel de periculoase cînd se lucrează cu lichide inflamabile.

Încălzirea precaută, înceată și uniformă a vaselor de reacție se realizează cu băile care folosesc drept mediu de transfer de căldură, lichide.

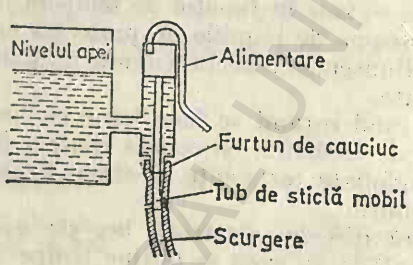


A.13. Pilnie Babo



A.14. Baie de aer

Pînă la 100°C *băile de apă* sînt folosibile aproape în toate situațiile. Ele permit, datorită inerției scăzute, reglarea automată exactă a temperaturii. Vasul de nivel (fig. A.15) se racordează obligatoriu la conducta de apă.



A.15. Regulator de nivel pentru băile de apă (preaplin)

Cu sodiu și potasiu metalic nu se lucrează peste băile de apă !

Temperaturi pînă la 250°C se ating cu *băile de ulei sau parafină*; peste această temperatură, din cauza fumului ce iese din baie, se lucrează numai în nișă. Ambele băi sînt relativ inerte și trebuie avut grijă să nu ajungă apă în baie, fiindcă apa provoacă spumarea băii la încălzire, sau împroșcarea uleiului. Din aceste motive, în caz că se lucrează cu refrigerent ascendent, partea de jos, a acestuia (la îmbinarea cu balonul) se înfășoară cu un manșon din hîrtie de filtru. După terminarea lucrului, uleiul fierbinte se îndepărtează imediat de pe balon (se șterge balonul).

În majoritatea cazurilor se preferă *băile de glicol* (polietilenglicol cu greutate moleculară mare, trietilenglicol, dietilenglicol, etilenglicol), întrucît apa nu constituie nici un pericol, iar balonul se spală ușor cu apă. Depinzînd de glicolul utilizat, se pot folosi aceste băi la temperaturi de 150°—200°C. Și în acest caz baia fumegă la temperaturi ridicate și se lucrează în nișă.

Pentru temperaturi peste 100°C universal utilizabile sînt *băile metalice*. Ele conțin un aliaj cu temperatura de topire joasă (aliaj Wood sau aliaj Rose), care permite, datorită conductibilității termice ridicate, o

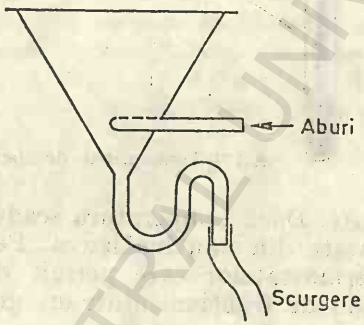
încălzire rapidă şi uniformă. Dezavantajul acestor băi îl constituie preţul destul de ridicat şi uneori, la băile de dimensiuni mari, greutatea ridicată.

Băile acestea se montează stabil pe un postament şi la înălţime potrivită pentru a putea fi îndepărtate prin coborîre. Pentru băi mai mari este nevoie de un trepied.

Încălzirea băilor cu fluide se face cu becuri de gaz sau electric. Se foloseşte uneori fierbătorul imersabil, care are avantajul că este mai puţin inert.

Dacă laboratorul dispune de o conductă de aburi şi temperatura *aburilor* este suficientă pentru scopul urmărit, aceasta constituie o sursă comodă de căldură. Substanţele volatile şi inflamabile pot fi încălzite numai cu aburi (vezi A.1.7.2). Avînd în vedere faptul că amestecul de aer-sulfură de carbon se poate aprinde şi la temperatura conductei de aburi, trebuie evitat contactul acesteia cu cantităţi mai mari de sulfură de carbon. *Băile de abur*, de obicei, au o poziţie fixă în laboratoare. Dacă nu este aşa, poate fi folosită o baie mobilă (fig. A.16). Aburii pot fi introduşi chiar şi într-o baie de apă normală.

Pentru obţinerea aburilor în laborator se poate folosi un balon simplu cu fund rotund prevăzut cu tub de colectare şi tub ascendent sau mai bine un vas corespunzător din cupru (căzănel de abur, vezi fig. A.80).



A.16. Baie de apă

Acest procedeu de obţinere a aburilor nu poate fi folosit la încălzirea lichidelor inflamabile (de ce?), el serveşte de obicei la distilare (antrenare) cu vapori de apă.

Reglarea temperaturii. De regulă, pentru controlul temperaturii se foloseşte un termometru introdus în baie, care se îndepărtează înaintea întăririi lichidului din baie (de ex. parafină sau metal). O oarecare reglare a temperaturii se poate face dacă se alimentează baia cu o cantitate fixă de căldură pe unitate de timp, de ex. reglînd flacăra becului de gaz; în cazul încălzirii electrice se reglează curentul cu ajutorul unui autotransformator sau reostat. În aceste condiţii este greu de menţinut o temperatură constantă timp îndelungat, în plus, tot timpul trebuie controlată încălzirea băii.

Acest dezavantaj se elimină dacă se foloseşte un regulator de temperatură, care deconectează încălzirea atunci cînd baia atinge temperatura dorită. Cel mai frecvent se folosesc, în scopuri de laborator, regulatoarele bipoziţionale constînd din termometru de contact şi releu de

comandă (de comutare). În interiorul termometrului de contact este mișcată o sîrmă de contact cu ajutorul unui magnet, fiind posibilă prefixarea temperaturii dorite (fig. A.17). Dacă temperatura ajunge la valoarea fixată, este acționat releul de comandă care întrerupe alimentarea

A.17. Termometru de contact

cu gaze sau cu electricitate. Dacă temperatura scade sub valoarea fixată, releul de comandă pornește din nou încălzirea. Pe același principiu se bazează funcționarea termostatelor care permit menținerea constantă a temperaturii cu precizia de fracțiuni dintr-un grad.

1.7.2. Încălzirea lichidelor inflamabile

Pentru încălzirea lichidelor inflamabile cu temperatura de fierbere sub 100°C, este interzisă folosirea surselor de căldură care pot provoca aprinderea acestora[1]). Lichidele inflamabile cu punct de fierbere peste 100°C se pot încălzi cu flacără deschisă numai prin intermediul unei băi, dacă nu există pericolul ca vaporii emanați de lichid să vină în contact direct cu flacăra (se lucrează cu aparate închise, vezi fig. A.4). Pentru cantități de lichide sub 50 ml, aceste considerații nu sînt valabile.

În vase deschise se permite încălzirea lichidelor inflamabile numai pînă la 250 ml, dacă există siguranța că vaporii nu vin în contact cu surse de aprindere și dacă nu se formează amestecuri explozive cu aerul. Nu este permisă evaporarea nici a unor cantități mici de lichide inflamabile în etuve.

[1]) vezi și nota la pag. 31

Se lucrează cu mare precauție cu lichide ca eter, sulfură de carbon, care sînt foarte volatile și inflamabile. Cantitățile mari din aceste substanțe se manipulează numai în încăperi speciale, asigurate împotriva exploziei, unde nu există surse de căldură ce pot duce la aprinderea lor, iar instalațiile electrice, motoare etc., sînt protejate contra exploziei.

La încălzirea lichidelor peste temperatura lor de fierbere poate să apară supraîncălzire după care adesea se revine la fierberea normală sub formă de mici explozii. Acest pericol se înlătură, adăugînd de la început, și nu în timpul fierberii, *porțelan poros*. Bucățelele de porțelan poros se folosesc o singură dată pentru că, prin răcire, ele absorb lichid și devin ineficace la o nouă încălzire. La încălzire în vid se folosește un capilar de fierbere (vezi A.2.3.2.2).

1.7.3. Agenți de răcire

Alegerea agentului de răcire corespunzător se face în funcție de temperatura dorită și cantitatea de căldură ce trebuie preluată. *Apa* este cea mai des folosită, din cauza capacității calorice ridicate și a prețului scăzut. Baloanele de reacție se introduc într-o pîlnie prevăzută cu un furtun de scurgere, iar apa de răcire se lasă să se scurgă peste balon.

Gheața fin mărunțită (moară de gheață), amestecată cu apa pentru a îmbunătăți contactul cu vasul de răcire, este deasemenea des utilizată.

Amestecul gheață-sare de bucătărie poate fi utilizat la răcire pînă la —20°C. Raportul de amestec gheață-sare este de 3/1.

A.18. Vas Dewar

Introducînd zăpadă carbonică în metanol, acetonă sau alți solvenți (*atenție spumează puternic*!), se ating temperaturi de —78°C. Zăpada carbonică se adaugă, de obicei, în abundență, pentru a avea o rezervă suficientă, întrucît acest amestec are capacitate de răcire nu prea ridicată. Se folosește în acest scop un vas Dewar (fig. A.18), pentru a evita, pe cît posibil, încălzirea amestecului datorită mediului înconjurător.

Zăpada carbonică se macină pînă devine pulbere, într-un mojar metalic (nu de porțelan). Se lucrează cu ochelari de protecție. Vasele Dewar, pentru protejarea împotriva exploziei, se înfășoară cu șnur de azbest sau se introduc într-un coș din sîrmă, eventual într-o cutie din lemn. Atenție la marginea superioară a vaselor, care este deosebit de sensibilă.

Dacă nici acest amestec nu răceşte suficient, se apelează la *azot lichid* (−196°C). În acest caz, vasul Dewar trebuie bine uscat în prealabil. Aerul lichid nu este recomandat la răcirea compuşilor organici, întrucît, în timpul lucrului, se concentrează în oxigen, devenind exploziv.

Dacă este nevoie să se ţină timp mai îndelungat substanţele la temperatură scăzută, se preferă *dulapurile frigorifice*. Vasele ce se introduc în acestea se închid ermetic pentru a evita condensarea apei pe substanţe şi ca eventualele gaze agresive să nu corodeze instalaţia frigorifică sau solvenţii inflamabili să producă explozii. Fiecare vas se etichetează (se marchează) vizibil.

1.8. Lucrul la suprapresiune

Dacă reacţia se conduce la temperatură mai ridicată decît punctele de fierbere ale componenţilor, sau dacă trebuie realizată o concentraţie mare de gaz pentru ca reacţia să decurgă în condiţii optime (de ex. reacţia de hidrogenare, vezi D.4.5.2.), se lucrează în aparate închise, la suprapresiune. La cantităţi mici de substanţă şi suprapresiuni nu prea mari, se folosesc tuburi închise, iar la şarje mari şi suprapresiuni ridicate, se lucrează în autoclave care permit atît măsurarea continuă a presiunii, cît şi introducerea gazelor [1]).

1.8.1. Tuburi de presiune [2])

Tuburi închise din sticlă Jena-Durobax sau Turdaterm se pot folosi la suprapresiuni între 20—30 atm. la temperaturi pînă la 400°C.

Amestecul de reacţie se introduce în tub cu ajutorul unei pîlnii cu tijă lungă, lăsînd cca 3/4 din tub gol ca spaţiu gazos după care se închide la capăt prin topire în flacără, lăsînd sudura să se răcească încet. Tubul astfel închis se introduce într-o manta metalică, umplută parţial cu nisip, astfel ca partea superioară a tubului să rămînă cu 1—2 cm în afară. Mantaua, împreună cu tubul, se introduce în cuptor cu capătul tubului îndreptat spre peretele prevăzut cu protecţie împotriva schijelor. Temperatura trebuie să fie reglabilă automat. Pentru evitarea accidentelor se instalează un grilaj de protecţie în jurul cuptorului. După terminarea reacţiei se lasă pînă ce se răceşte cuptorul la temperatura camerei, apoi se scoate tubul cu mantaua (*capătul tubului nu se îndreaptă niciodată spre corp* !) şi se încălzeşte cu multă precauţie vîrful tubului cu flacăra unui arzător (*purtarea ochelarilor de protecţie obligatorie* !). Dacă în tub este suprapresiune, sticla se umflă la locul încălzit şi se deschide. Îndepărtarea vîrfului se face de către un sticlar.

Efectuarea experienţelor cu tuburi închise se face numai în încăperi amenajate pentru acest gen de experienţe şi respectînd indicaţiile de mai sus. Tubul încă închis nu se scoate niciodată din mantaua metalică, sau

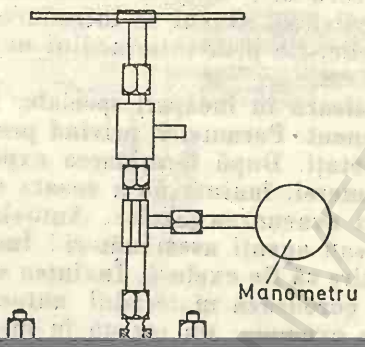
[1]) Aparatele obişnuite de laborator nu sînt adecvate pentru efectuarea experienţelor la suprapresiune. Uneori, cînd la sfîrşitul experimentului nu mai există suprapresiune, se pot utiliza şi flacoane de presiune din sticlă.

[2]) Cunoscute la noi sub denumirea de „tuburi Corius"

din încăperea cuptorului. Înainte de experiență se calculează aproximativ presiunea din tub, ținînd seama de presiunea de vapori a solventului și de degajarea de gaze în timpul procesului.

1.8.2. Autoclave

În laboratoarele de chimie organică este universal folosită autoclava basculantă, reprezentată în fig. A.19, cu următoarele caracteristici : volum de reacție 1 l, presiune maximă admisă 350 atm, temperatura maximă 350°C, materialul autoclavei este oțel V2A, respectiv V4A, încălzire automată cu radiere prin rezistența electrică. Corpul autoclavei se poate scoate



BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

La pornirea unei reacţii, se apreciază mai întîi valoarea presiunii la care ne putem aştepta în timpul reacţiei. În cazul reacţiilor cu gaze (de ex. hidrogenare), se calculează scăderea teoretică a presiunii pe baza legilor gazelor (vezi şi D.4.5.2)[1]). Se introduc reactanţii în autoclavă (pentru reactanţi gazoşi se asigură cel puţin 1/3 din volumul autoclavei), se pune garnitura de etanşare în prealabil foarte bine curăţată, apoi se pune capacul şi se fixează şuruburile (se strîng cîte puţin şuruburile perechi-perechi, aşezate pe diagonală). După aceasta, autoclava se introduce în dispozitivul de încălzire. Dacă se utilizează ca reactanţi gaze la suprapresiune, mai întîi se purjează de cîteva ori autoclava cu gazul respectiv (umplînd şi evacuînd de cîteva ori), apoi se realizează presiunea dorită, se porneşte agitarea şi încălzirea. Gazul se introduce printr-o capilară de oţel, fie direct din butelie, fie prin intermediul unui compresor.

Autoclavele se instalează în încăperi speciale, în timpul funcţionării se supraveghează permanent. Parametrii privind presiunea şi temperatura maximă trebuiesc respectaţi. După terminarea experimentului şi răcirea pînă la temperatura camerei, înainte de a scoate capacul autoclavei, se deschid ventilele pentru evacuarea gazelor. Autoclava fierbinte nu se răceşte niciodată cu apă sau agenţi asemănători ! Încălzirea se conduce în aşa fel, ca o supraîncălzire să fie exclusă. Înaintea experimentelor se verifică dacă reactanţii nu corodează materialul autoclavei. La temperaturi ridicate, oţelul V2A, de exemplu, nu rezistă în medii ca acid clorhidric, acid formic, acid acetic şi substanţe oxidante ![2]).

1.8.3. Butelii cu gaze comprimate

Gazele cel mai frecvent folosite se găsesc în butelii (bombe) de oţel, deosebindu-se între ele după culoare şi după filetul de racordare (vezi tabelul A.20).

Tabelul A.20

Gazul	culoare [1])	filet
Hidrogen	roşu	stînga
Oxid de carbon	roşu	stînga
Amine(mono- dimetilamină etc.)	roşu	stînga
Hidrocarburi	roşu	stînga
Oxigen	albastru	dreapta
Azot	verde	dreapta
Clor	gri	dreapta
Dioxid de sulf	gri	dreapta
Fosgen	gri	dreapta
Dioxid de carbon	gri	dreapta
Amoniac	gri	dreapta
Acetilenă	galben	închizător special

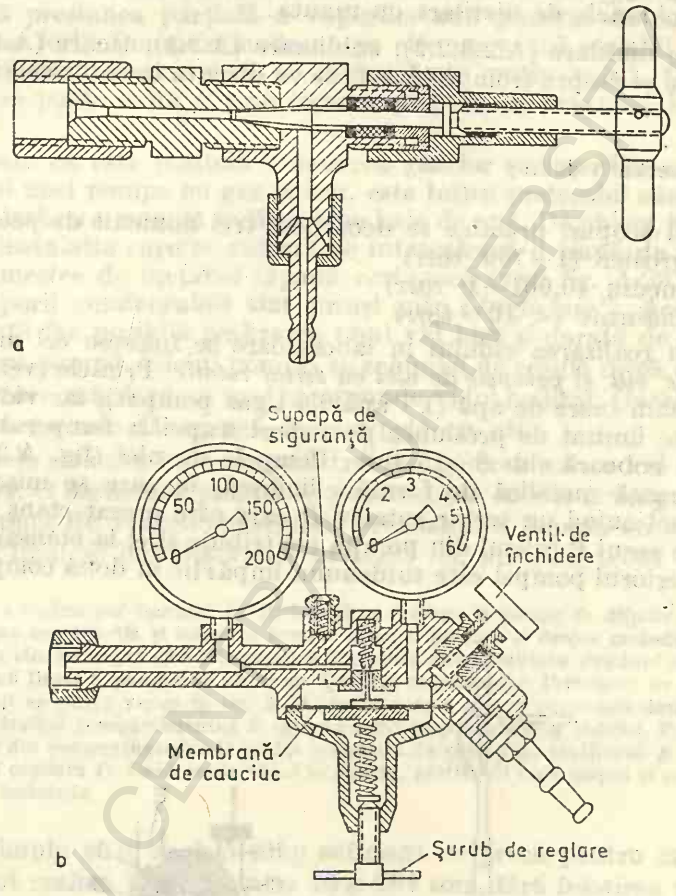
[1]) adesea numai un inel de culoarea respectivă

[1]) În literatura de specialitate anglosaxonă, presiunea se dă în lb/in² (pound/square inch)' relaţia de transformare fiind 1 lb/in² = 0,07 atm.

[2]) consultă lucrările de specialitate

Buteliile de gaz se țin departe de surse de căldură, legate cu lanț sau culcate. Scoaterea gazului se face cu ajutorul reductoarelor.

Ventilul cu scaun conic se poate folosi ca reductor pentru scoaterea tuturor gazelor din butelii, exceptînd acetilena. Principiul acestui ventil este arătat în fig. A.21a. Pentru obținerea unui flux de gaz constant, se utilizează *reductorul de presiune cu membrană* (fig. A.21b). Se deschide ventilul (prin înșurubarea șurubului de reglare), ținînd închis ventilul



A.21. Reductoare: a) cilindric; b) cu micșorarea presiunii

de închidere (în fig. A.21b, dreapta sus), și se așteaptă pînă cînd manometrul de joasă presiune arată o mică suprapresiune. După aceasta se deschide încet ventilul de închidere și se reglează fluxul de gaz.

Ventilele și filetele la butelii de oxigen nu se ung, întrucît aceasta poate să ducă la explozii.

1.9. Lucrul la subpresiune

Într-un laborator vidul este necesar în foarte multe scopuri, de ex.: distilare și sublimare la presiune redusă, uscare, filtrare, izolare termică etc. Păstrarea amestecurilor de răcire, zăpada carbonică, aer lichid etc. se face în vase Dewar (vezi fig. A.18), care constau din recipiente cu pereți dubli, vidați și argintați în interior (presiune $< 10^{-5}$ mm coloană de mercur). Vidul este foarte rău conducător de căldură și ca urmare, vasele Dewar au proprietățile izolatoare cele mai bune, principiul lor fiind aplicat și la coloanele de distilare cu manta.

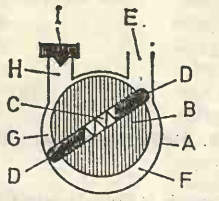
Despre distilare (A.2.3.2.2), sublimare (A.2.4), uscare (A.1.10.3) sub vid, precum și despre trompe (A.2.1) se va discuta în capitolele respective.

1.9.1. Obținerea vidului

Pentru scopuri practice se deosebesc trei domenii de presiune:
— vid grosier (1—760 torr)
— vid mediu (0,001—1 torr)
— vid înaintat ($< 10^{-3}$ torr)

Pentru realizarea vidului în laboratoare se folosesc cel mai frecvent *trompele de vid* și *pompele de ulei cu sertar rotativ*. Primele (vezi fig. A.22) au un consum mare de apă (1 l apă/0,6 l gaz pompat), iar vidul atins de acestea este limitat de presiunea de vapori a apei la temperatura respectivă și nu coboară sub 8—15 torr. Pompele de ulei (fig. A.23) constau dintr-o carcasă metalică de formă cilindrică, în care se mișcă un rotor excentric acționînd un sertar rotativ D care este presat etanș de peretele carcasei de arcul C (uleiul din pompă contribuie și el la etanșare). În felul acesta, interiorul pompei este totdeauna împărțit în două compartimente.

A.22. Trompă de apă



A.23. Schema unei pompe de ulei cu sertar rotativ

Prin învîrtirea rotorului și a sertarelor, prin stuțul de aspirație E, se introduce o anumită cantitate de gaz în camera de elevare F care se comprimă apoi din ce în ce mai mult, pînă ce se atinge o suprapresiune (ca-

mera de presiune *G*) și în final gazul se evacuează în atmosferă prin ștuțul *H* și ventilul de evacuare *I*. Vaporii ușor condensabili, ce se află sub formă de gaz în partea de aspirație (vid) a pompei, pot condensa în partea de presiune și se pot dizolva în uleiul pompei. Vidul maxim ce se poate atinge cu o asemenea pompă este limitat de presiunea de vapori a uleiului: cînd are loc condensarea și dizolvarea vaporilor în ulei, crește presiunea de vapori a acestuia și implicit se înrăutățește vidul pe care-l poate face pompa. Pentru a evita acest lucru se introduce în camera F, la fiecare rotație, printr-un ventil, o foarte mică cantitate de aer (gaz balast), care micșorează presiunea parțială a vaporilor sub punctul de rouă, evitînd condensarea lor[1]). Pompele moderne au cîte un ventil reglabil pentru gaz balast. Folosind acest ventil se înrăutățește puțin vidul. Condensarea vaporilor se poate evita și prin legarea ștuțului de evacuare la o trompă de apă.

Cu toate că este posibilă evacuarea gazelor și vaporilor condensabili cu ajutorul unei pompe cu gaz balast, este totuși preferabil să se facă acest lucru mai întîi cu o trompă încălzind pe baie de apă. De obicei, între pompa de vid și instalația care se videază se intercalează o trapă de răcire, folosind un amestec de metanol-zăpadă carbonică (vezi fig. A.29.b). În felul acesta vaporii condensabili sînt prinși prin „înghețare". Aceste măsuri de siguranță fac posibilă realizarea unui vid bun și durată de funcționare mare pentru pompă. Uleiul pompei se schimbă de regulă după cca 100 ore de funcționare sau dacă nu mai corespunde vidul realizat. Gazele și vaporii agresivi nu trebuie să ajungă în pompele cu ulei.

Pompele rotative cu o singură treaptă pot realiza un vid de 0,1 pînă la 0,05 torr. O asemenea pompă se poate cupla cu o a doua pompă identică din punct de vedere constructiv, realizînd o pompă cu două trepte. Vacuumul final se îmbunătățește în acest fel, atingînd 0,001 torr.

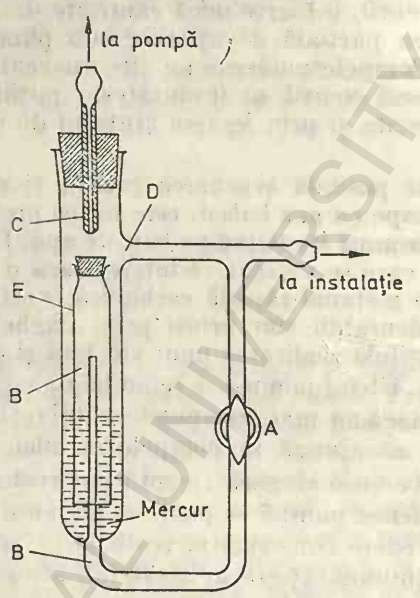
Pentru a realiza *vid înaintat* ($<10^{-3}$ torr) se recurge la pompe de difuzie cu ulei sau cu mercur. Despre construcția și folosirea acestor pompe, precum și despre metodele și tehnicile de măsurare a vidului se pot găsi informații în literatura de specialitate. Presiuni constante superioare presiunii finale a pompei se obțin cu ajutorul *manostatelor*. Principiul de funcționare al unui manostat se poate vedea în fig. A.24. Înainte de a atinge presiunea dorită, se închide robinetul *A*, izolînd compartimentul *B* care va servi pentru reglarea vidului. Pompa va trage în continuare din compartimentul *D* (și din instalația de vidat), iar plutitorul *E* va fi presat în sus, astupînd capilara *C*. Dacă scade vidul în aparat, plutitorul cade înapoi și pompa va trage din nou din instalație.

Mai simplu și în același timp suficient de precis pentru anumite scopuri, se pot realiza presiuni între 10 și 760 torr, fără folosirea unui manostat, dacă printr-un robinet se lasă să intre puțin aer în flaconul Woulf (fig. A.28). Reglarea aerului admis se face mai bine dacă se face o crestătură prin gaura cepului de robinet (fig. A.25). Se poate face un reglaj destul de fin și cu ajutorul unei cleme reglabile, fixată pe un tub de cauciuc, introducînd o sîrmă subțire în tub care asigură pătrunderea permanentă a aerului.

[1]) Din același motiv se preferă ca în regim de funcționare, uleiul din pompă să se încălzească pînă la 50–80°C.

1.9.2. Măsurarea vidului

Pentru măsurarea presiunilor în domeniul 1—200 torr se foloseşte manometrul cu mercur de tip Bennert (fig. A.26). Precizia măsurătorii, în general, este de ≙0,5 torr, dar pot apărea şi erori mai mari dacă în timpul măsurătorilor apar bule de aer sau de vapori ce pătrund în ramura închisă



A.24. Manostat de tip cartezian

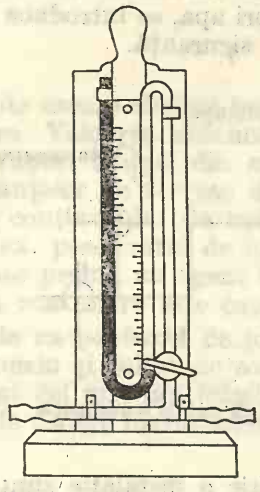
a manometrului. Din aceste motive este bine dacă robinetul manometrului se deschide numai în timpul citirii rezultatului. Se poate face un control simplu al prezenţei aerului sau a unor impurităţi volatile, dacă cu

A.25. Cep de robinet

ajutorul unei pompe de vid se evacuează manometrul pînă la $< 0{,}2$ torr. Dacă există asemenea impurităţi, nivelul mercurului nu va fi la fel în ambele braţe ale tubului sub formă de U, apărînd viduri „negative".

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Măsurarea presiunii în domeniul $1—10^{-3}$ torr se face cu ajutorul vacuummetrelor cu compresie, după modelul lui McLeod. Principiul acestor manometre este redat în fig. A.27, folosind ca exemplu o formă prescurtată după Gaede. În poziția orizontală în camera de măsură *M*, este aceeași



A.26. Manometru micșorat

A.27. Vacuummetru de tip Gaede

presiune ca în întreaga instalație. Rotind vacuummetrul cu 90° (poziția arătată în fig. A.27), gazul din camera de măsură *M* este comprimat la un volum mai mic de mercurul ce se găsește în aparat (o cantitate bine determinată). Măsurarea acestui volum permite calcularea presiunii inițiale (scala poate să fie etalonată direct în unități de presiune). Manometrul fiind în poziția de măsură, vidul trebuie menținut în restul aparatului. Valoarea măsurătorilor este exactă, dacă nu sînt prezenți vapori sau gaze condensabile la temperatura camerei.

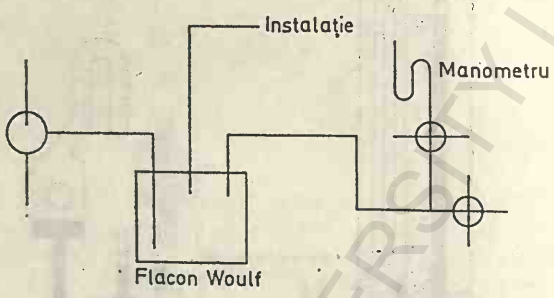
Mercurul din manometru se purifică periodic, ținînd seama de regulile de protecția muncii privind manipularea mercurului (vezi anexa cu reactivi).

1.9.3. Lucrul în vid

Aparatele și instalațiile destinate pentru vid mediu și înaintat se construiesc în așa fel, încît căderile de presiune să rămînă cît se poate de mici, pentru exploatarea eficientă a pompelor. Acest lucru se poate realiza, dacă gîturile (legături lungi cu furtunuri de cauciuc, robinete cu orificii mici, coloane umplute dens etc.) sînt evitate în măsura posibilităților. Se are apoi în vedere, ca la destilări și sublimări în vid să se folosească numai baloane cu fund rotund, întrucît cele cu fund plat pot duce la implozii.

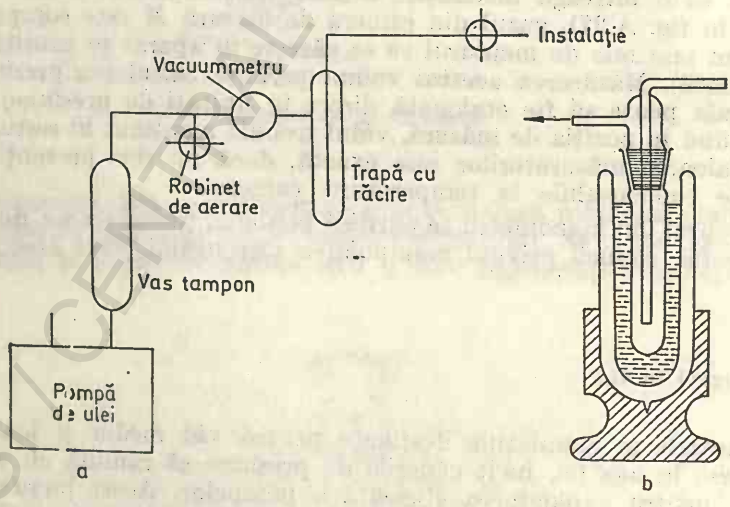
Trompele de apă se leagă la aparate numai prin intermediul unui vas de siguranță (vas Woulf) pentru a evita sifonarea apei în instalație, manometru etc., datorită scăderii bruște a presiunii apei din conductă.

Manometrul se conectează cel mai convenabil chiar la vasul de protecție (vezi fig. A.28). Înainte de a opri apa, se introduce aer în instalație printr-un robinet așezat la vasul de siguranță.



A.28. Conectarea trompei de apă la o instalație

În fig. A.29 este redată schematic o instalație simplă de obținerea vidului mediu. Dacă s-a făcut distilare în vacuum și balonul de distilare a fost încălzit la temperaturi ridicate, se așteaptă pînă se răcește la temperatura camerei și numai după aceea se introduce aerul.



A.29. Instalație pentru obținerea vidului înaintat :
a) schema ; b) trapă cu răcire în vas Dewar

Introducerea aerului în vase încălzite poate să provoace explozia amestecului de aer-vapori ce ia naștere în aparat.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Se reamintește încă o dată în mod expres necesitatea folosirii ochelarilor de protecție atunci cînd se lucrează cu aparate la presiuni scăzute (distilare, sublimare, exicator de vid etc.), vase Dewar și coloane vidate.

1.10. Uscarea

Un agent de uscare eficient trebuie să posede intensitate și capacitate mare de uscare. Valoarea maximă a intensității de uscare depinde de presiunea de vapori a apei din substanța utilizată (vezi tabelul A.30). Hidrații substanțelor ce servesc drept agenți de uscare, ce iau naștere prin creșterea conținutului de apă în agent, au capacitate mai redusă de uscare (de ex. percloratul de magneziu din tabelul A.30). Cu cît mai multă apă poate prelua un agent de uscare la menținerea intensității de uscare, cu atît mai mare este capacitatea lui de uscare.

Substanțele ca pentoxid de fosfor, acid sulfuric, clorură de calciu, sulfat de magneziu și sulfat de sodiu, corespund ambelor cerințe, motiv pentru care sînt cel mai des folosiți agenți de uscare. Sulfatul de calciu este un agent de uscare foarte intensiv, dar are capacitate redusă.

Tabelul A.30

Presiunea de vapori de apă proprie a cîtorva agenți de uscare la 20°C.

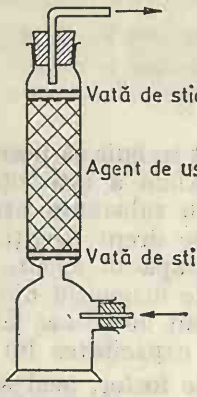
Agent de uscare	Presiunea vaporilor de apă în torr
P_4O_{10}	0,00002
$Mg(ClO_4)_2$ (anhidru)	0,0005
$Mg(ClO_4)_2 \cdot 3H_2O$ (dehidrit)	0,002
KOH (topit)	0,002
Al_2O_3	0,003
$CaSO_4$ (anhidru, drierit)	0,004
H_2SO_4 (conc.)	0,005
Silicagel	0,006
NaOH (topit)	0,15
CaO	0,2
$CaCl_2$	0,2
$CuSO_4$	1,3

1.10.1. Uscarea gazelor

Uscarea gazelor cu agenți de uscare solizi se face în coloane (turnuri) de uscare (fig. A.31). Pentru a evita aglomerarea umpluturii coloanei în timpul procesului de uscare, substanțele ce nu-și păstrează forma, de ex. pentoxidul de fosfor, se amestecă cu substanțe ce au structură rigidă (lînă de azbest, vată de sticlă, piatră ponce).

Gazele indiferente din punct de vedere chimic se usucă de obicei în vase de spălare cu acid sulfuric concentrat. Se preconizează includerea în drumul gazului și a unor vase de siguranță (vezi fig. A.9) și folosirea

siguranţelor cu arc (vezi fig. A.12). Dacă este posibil, să se folosească vase de spălare cu frită de sticlă (vezi fig. A.10). Gazele cu punct de fierbere coborît se usucă prin condensarea apei sau a altor impurităţi, în trape de



A.31.Turn de uscare

răcire (vezi fig. A.29b). În felul acesta se obţin eficienţe foarte mari în procesul de uscare. Pentru răcirea trapelor (capcanelor) se utilizează amestecuri de metanol-zăpadă carbonică sau aer lichid (vezi fig. A.1.7.3).

Tabelul A.32

Conţinutul în vapori de apă a gazelor la diferite temperaturi.

Temperatură în °C	Presiunea parţială a vaporilor de apă în torr
+ 20	17,5
0	4,6
−10	0,77
−70	0,002
−100	0,00001

Pentru a reduce efectul umidităţii aerului asupra proceselor ce au loc în aparate deschise, acestea se prevăd cu tuburi de uscare umplute cu clorură de calciu, calce sodată sau alţi agenţi de uscare (vezi fig. A.4a).

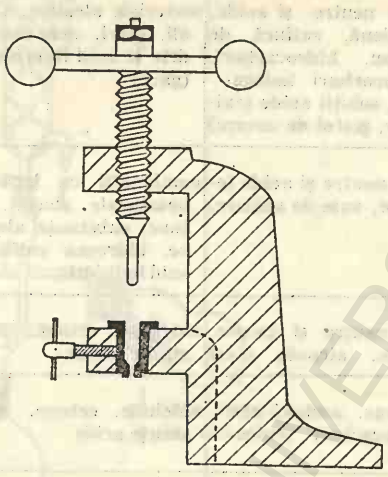
1.10.2. Uscarea lichidelor

Lichidele se usucă lăsîndu-le în contact cu agenţi de uscare fin măcinaţi şi agitîndu-le din cînd în cînd. Lichidele cu conţinut ridicat de apă se usucă în trepte, schimbînd de atîtea ori agentul de uscare (în cantităţi mici), pînă cînd nu se mai observă absorbţie de apă (clorura de calciu rămîne granulată, sulfatul de cupru incolor, iar pentoxidul de fosfor nu se mai aglomerează).

Alegerea agentului de uscare pentru diverse clase de substanţe este arătată în tabelul A.35. Despre uscarea şi purificarea solvenţilor cei mai des folosiţi, se găsesc informaţii în anexa de reactivi.

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Pentru uscarea soluțiilor ce conțin substanțe necunoscute, se folosesc agenți indiferenți din punct de vedere chimic, ca de ex. sulfat de magneziu sau sulfat de sodiu. Sodiul metalic se folosește sub formă de sîrmă, care cu ajutorul unei prese de sodiu (fig. A.33) se introduce direct în lichidul



A.33. Presă de sodiu

respectiv. Înainte de a introduce sodiul în presă, se curăță de crustă (atenție ! purtarea ochelarilor de protecție este obligatorie !). După folosire, presa se spală bine cu alcool și apă. Despre uscare prin distilare azeotropă vezi A.2.3.5.

1.10.3. Uscarea substanțelor solide

Pentru determinarea proprietăților fizice ale substanțelor sau în cazul unor analize cantitative, substanțele solide trebuie să fie perfect uscate, să nu conțină apă sau solvenți organici.

Componentele volatile, în cazul substanțelor nehigroscopice, se îndepărtează ușor prin uscare pe hîrtie de filtru, iar la substanțele termostabile, în etuve. Exicatoarele asigură o uscare lentă, dar foarte bună, iar pentru temperaturi mai ridicate se folosește pistolul de uscare (fig. A.34). Balonul se încălzește de obicei cu vaporii unui lichid la fierbere, iar pentru accelerarea uscării se face vid în instalație. Din același motiv se videază și exicatoarele.

Pentru evitarea accidentelor provocate de implozia exicatoarelor în timpul vidării, aceștia se înfășoară cu un prosop etc., iar între trompa de apă și exicatorul cu acid sulfuric se intercalează neapărat un vas de siguranță (vezi. A.1.9.3.).

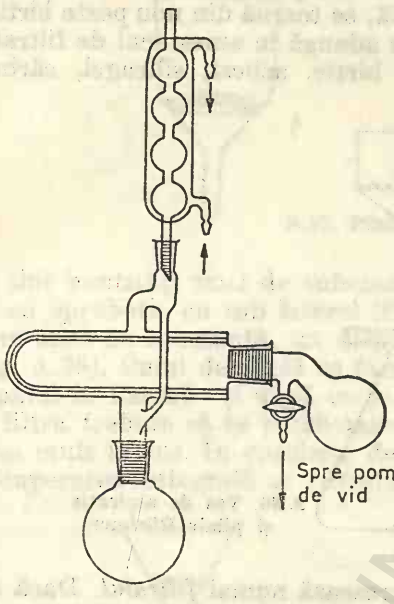
Tabelul A.35

Domeniile de utilizare ale agenților de uscare normali

Agentul de uscare	Utilizabil pentru:	Neutilizabil pentru:	Observații
P_4O_{10}	gaze neutre și acide, acetilenă, sulfură de carbon, hidrocarburi, hidrocarburi halogenate, soluții acide (exicator, pistol de uscare)	materiale alcaline, alcooli, eteri, acid clorhidric și acid fluorhidric (gaze)	se folosește numai cu umplutură ce are structură rigidă (vată de sticlă, lînă de azbest etc.) (vezi A.1.10.1)
H_2SO_4	gaze neutre și acide (exicator, vase de spălare)	combinații cu legături nesaturate, alcooli, cetone, substanțe alcaline, hidrogen sulfurat, acid iodhidric	necorespunzător la uscare în vacuum la temperaturi ridicate
Calce sodată, CaO, BaO	gaze neutre și bazice, amine, alcooli, eteri	aldehide, cetone, substanțe acide	deosebit de eficace pentru uscarea gazelor
NaOH, KOH	amoniac, amine, eteri, hidrocarburi (exicator)	aldehide, cetone, substanțe acide	delicvescent
K_2CO_3	acetonă, amine	substanțe acide	delicvescent
Sodiu metalic	eteri, hidrocarburi, amine terțiare	hidrocarburi clorurate (atenție ! pericol de explozie !), alcooli, alte substanțe care reacționează cu sodiu	atenție la distrugerea resturilor după folosire. Se utilizează în acest scop numai alcool și nu apă (pericol de explozie !)
$CaCl_2$	hidrocarburi, olefine, acetonă, eteri, gaze neutre, acid clorhidric (exicator)	alcooli, amoniac, amine	este un agent ieftin. Conține impurități bazice
$Mg(ClO_4)_2$	gaze, amoniac (exicator)	lichide organice ușor oxidabile	corespunzător scopurilor analitice
Na_2SO_4, $MgSO_4$	ester, soluții cu substanțe foarte sensibile		
Silicagel	exicator	acid fluorhidric	absoarbe și resturi de solvent
Site moleculare (silicați de aluminiu și sodiu, silicați de aluminiu și calciu)	curenți de gaze (pînă la 100°C), solvenți organici (exicator)	hidrocarburi nesaturate, gaze organice cu molecule polare	recomandat pentru uscarea solvenților ; se regenerează prin încălzire în vid la 150–300°C, capacitate de uscare foarte ridicată

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITARĂ

Robinetul de aerare al exicatorului trebuie să aibă, fie un capilar îndoit în sus, fie un ecran în dreptul admisiei de aer, pentru a evita împrăștierea substanței la pătrunderea aerului.



A.34. Pistol de uscare

Ca agenți de uscare se folosesc: pentoxid de fosfor, acid sulfuric care, pe lîngă apă absorb și alcooli, cetone (substanțe frecvent folosite ca solvenți). Urmele de hidrocarburi (benzen, hexan, ligroină), se îndepărtează cu un pistol de uscare acoperit în interior cu un strat de parafină. Silicagelul absoarbe bine apa și resturile de solvent, de aceea este adesea folosit ca umplutură în exicatoare. Dacă se utilizează acid sulfuric ca agent de uscare, în partea de jos a exicatorului se pune umplutură (inele Raschig sau din sticlă etc.), pentru a evita împroșcarea cu acid sulfuric. De multe ori, în exicator se introduce o capsulă cu hidroxid de potasiu pentru absorbția vaporilor acizi. Pentru uscare în vid sau la temperaturi mai ridicate, acidul sulfuric nu corespunde.

1.10.4. Agenți de uscare uzuali

În tabelul A.35 sînt arătați agenții de uscare uzuali (vezi și A.1.10.2).

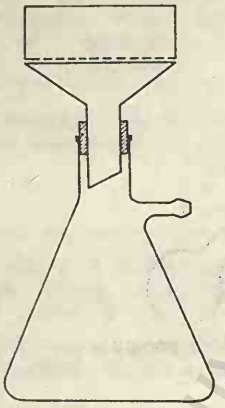
2. Procedee de separare

2.1. Filtrare și centrifugare

Separarea particulelor solide de un lichid se face cel mai simplu prin *decantare*. Separarea făcută în acest fel nu este cantitativă, în acest scop fiind nevoie de filtrare sau centrifugare.

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Filtrarea se face în mod simplu prin trecerea lichidului printr-o pîlnie cu hîrtie de filtru (filtru cutat). Particulele grosiere se reţin uşor pe hîrtia de filtru, cele fine însă (opalescenţă) pot trece prin filtru. Dacă prima parte a filtratului este opalescentă, se toarnă din nou peste hîrtia de filtru. Dacă aceasta nu dă rezultate, se adaugă în amestecul de filtrat materiale ajutătoare, de ex. bucăţele de hîrtie, azbest, silicagel, cărbune activ;



A.36. Vas de aspiraţie şi pîlnie Büchner

evident, numai atunci, cînd interesează numai *filtratul*. Dacă interesează un *precipitat* cristalin filtrarea obişnuită nu corespunde şi se recurge la filtrarea la vid. În cazul unor cantităţi mari de substanţe se utilizează pîlnia Büchner cu vasul de trompă (fig. A.36). Legătura cu trompa de apă se face prin intermediul unui vas de siguranţă.

Mărimea filtrului nuce se alege în funcţie de cantitatea de substanţă: cristalele de precipitat trebuie să acopere întreaga suprafaţă a filtrului, dar un strat prea gros de precipitat îngreunează filtrarea şi spălarea.

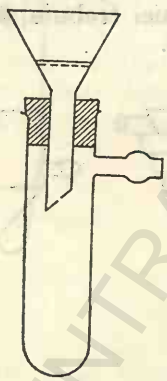
Filtrul de hîrtie de mărime corespunzătoare, se umezeşte cu solventul respectiv, se pune în pîlnie şi se trage la trompă, după care se toarnă amestecul de filtrat. Vidul realizat trebuie să asigure o viteză de filtrare potrivită. Precipitatul se trasează uşor cu spatele plan al unui dop de sticlă, pînă ce nu se mai observă picurarea lichidului în vasul de trompă. Trebuie urmărit să nu apară crăpături în masa de filtrat, întrucît acestea împiedică scurgerea uniformă a lichidului din precipitat şi duce la impurificare prin evaporarea solventului. Pentru îndepărtarea totală a filtratului se spală precipitatul (eventual în porţiuni mici) cu acelaşi solvent sau cu un altul. Solventul de spălare, eventual răcit, se pregăteşte de la bun început; se îmbibă materialul cu solvent, apoi se trage la trompă. După spălare urmează uscarea. Pentru a cîştiga timp, solvenţii cu punct de fierbere ridicat se îndepărtează cu alţii mai volatili (în care nu se dizolvă substanţa), de ex. hidrocarburile superioare cu ligroină, alcoolii superiori cu etanol, acidul acetic glacial cu eter.

Hîrtia de filtru nu se poate utiliza în prezenţa unor substanţe care atacă hîrtia (alcalii, acizi, oxidanţi etc.) şi în acest caz se folosesc *pîlnii*

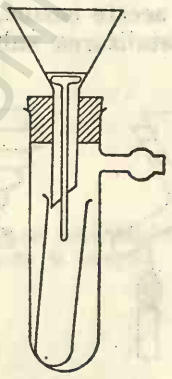
şi creuzete filtrante (fig. A.37) cu frite de sticlă cu mărimea porilor G2, respectiv G3. Acestea pot înlocui în general hîrtia de filtru, dar din cauza costului ridicat nu se pot generaliza.

A.37. Pîlnie de filtrare

Dacă sînt cantităţi mici de substanţă se pot folosi pîlniile Hirsch împreună cu eprubete cu tub lateral (fig. A.38) sau, în cazul unor cantităţi foarte mici de substanţă, un dispozitiv de filtrare cu un „cui" de sticlă*) (fig. A.39). Cuiul de sticlă se face dintr-o baghetă de sticlă introducînd capătul în flacără şi după ce se înmoaie, se turteşte pe o placă. Hîrtia de filtru trebuie să se potrivească exact, fără ca marginea să fie îndoită prea mult în sus. În eprubeta de filtrare se introduce un tubuşor pentru recuperarea integrală a filtratului.



A.38. Vas de aspiraţie cu pîlnie Hirsch

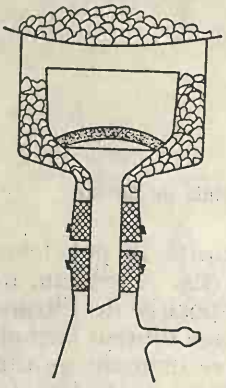


A.39. Filtrarea cantităţilor mici de substanţă

În unele cazuri, datorită punctului de topire coborît al substanţelor sau solubilităţii prea mari la temperatura camerei, este nevoie ca filtrarea să se facă la temperaturi mai coborîte decît temperatura camerei. În cazul unor cantităţi mici de substanţe este suficient dacă soluţia se ţine la rece, iar pîlnia se răceşte în prealabil. În caz contrar, este nevoie ca să se facă răcirea şi în timpul filtrării. În fig. A.40 este redată schematic posibilitatea de realizare a unei asemenea operaţii ; o manta din sticlă înconjoară pîlnia de filtrare, iar spaţiul dintre manta şi pîlnie este umplut cu gheaţă sau un amestec de răcire (vezi A.1.7.3).

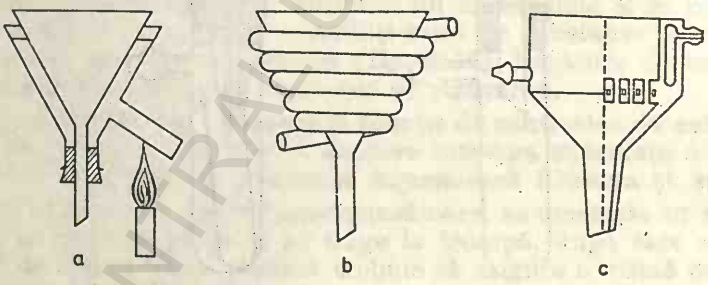
* N.R. numit şi „năsturaş"

Dacă este nevoie ca filtrarea să se facă la cald, ceea ce este de obicei necesar la recristalizare, se foloseşte *pîlnia cu apă fierbinte* din fig. A.41a (flacăra se închide înaintea începerii filtrării) sau pîlnia cu spirala de în-



A.40. Filtrare sub răcire

călzire cu aburi (Fig. A.41b). O pîlnie Büchner, de asemenea încălzită cu aburi, este redată în fig. A.41c. Se pot folosi şi frite de sticlă cu încălzire electrică. În toate aceste cazuri, tija pîlniei trebuie să fie scurtă şi largă pentru a evita cristalizarea substanţelor.

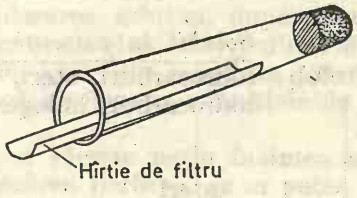


A.41. Pîlnii cu încălzire : a) pîlnie cu apă fierbinte ; b) pîlnie cu serpentină cu aburi ; c) pîlnie Büchner cu încălzire cu aburi

De obicei, filtrarea prin sugere nu este practicabilă la cald, întrucît se evaporă solventul în vid, iar în soluţii concentrate porii filtrului se astupă cu cristale. Din aceste motive filtrarea se conduce la un vid foarte slab.

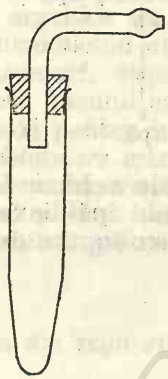
Centrifugarea prezintă în laborator avantaje faţă de filtrare, în special atunci cînd este vorba de separarea cantitativă a unor cantităţi mici de substanţe sau cînd produsul astupă uşor porii unui filtru. Cetrifugele obişnuite de laborator sînt aparate de sedimentare cu turaţia 2000—3000 rot./min., modelul cel mai mare avînd o capacitate de patru ori 150 ml. Suspensia se introduce în eprubetele de centrifugare, aduse la aceeaşi greutate prin modificarea cantităţii de lichid. Dacă precipitatul, după

rotire, s-a depus destul de aderent pe fundul eprubetei, lichidul se decantează, iar pentru spălare se adaugă din nou lichid, după ce s-a afînat precipitatul, şi se repetă centrifugarea. Cu o bucată de hîrtie de filtru se



A.42. Îndepărtarea lichidelor după centrifugare

îndepărtează o mare parte din lichidul care a mai rămas după decantare (fig. A.42). Îndepărtarea resturilor de solvent se face prin vidarea eprubetei de centrifugare, eventual, în acelaşi timp, încălzind uşor pe o baie.



A.43. Vas de centrifugare cu legătură la pompă

2.2. Cristalizarea

Principalul procedeu de purificare al substanţelor solide îl constituie recristalizarea: se face o soluţie saturată la cald cu produsul de purificat, se filtrează la cald (fierbinte) pentru a înlătura impurităţile solide, lăsînd apoi să se răcească, cristalizează substanţa, de regulă într-o formă mai pură.

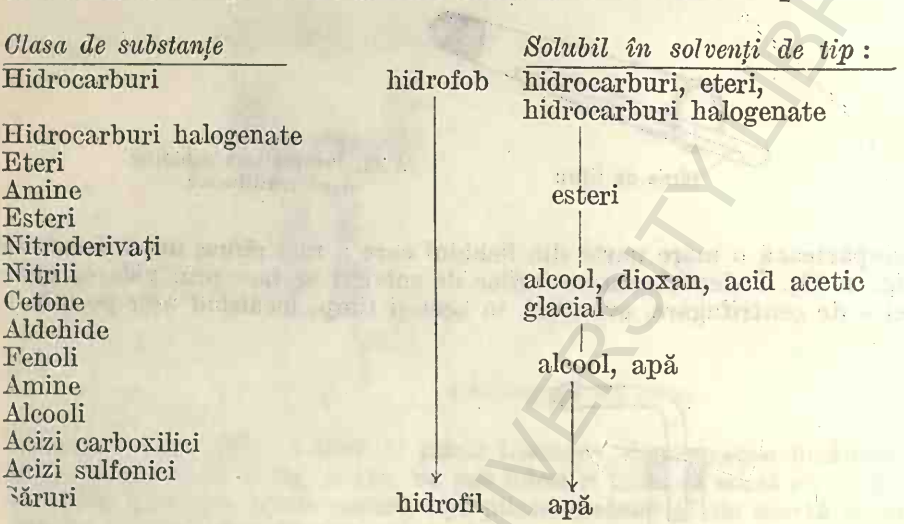
2.2.1. Alegerea solventului

Substanţa de recristalizat trebuie să fie puţin solubilă la rece şi foarte solubilă la cald, iar impurităţile foarte solubile[1] atît la cald, cît şi la rece.

[1]) Adesea şi un solvent care nu dizolvă decît foarte puţin impurităţile poate să dea rezultate bune, întrucît acestea se pot separa prin cristalizare înaintea substanţei. Operaţia trebuie repetată.

BUCUREŞTI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Dacă nu se cunoaşte natura şi cantitatea solventului care trebuie folosit, se fac mai întîi încercări în eprubetă. Alegerea solventului se face ţinînd seama că substanţele se dizolvă în solvenţi cu structură asemănătoare din punct de vedere chimic (valabil mai ales pentru combinaţii cu structură simplă). Ca punct de plecare poate servi următoarea prezentare:



Solventul trebuie să fie inert din punct de vedere chimic faţă de substanţă. Amestecurile de solvenţi (de ex. apă-alcool, apă-dioxan cloroform-eter de petrol) pot fi de asemenea folosite. Raportul optim de amestec trebuie studiat în prealabil.

2.2.2. Efectuarea recristalizării

Substanţa se încălzeşte într-o cantitate de solvent care nu este suficientă pentru dizolvarea totală, ţinînd seama de regulile de protecţia muncii (vezi A.1.7.2). Dat fiind că în majoritatea cazurilor solubilitatea substanţelor creşte brusc în jurul punctului de fierbere a solventului soluţia se aduce la fierbere şi prin refrigerent se adaugă atîta solvent pînă cînd, la temperatura de fierbere, se dizolvă întreaga cantitate de substanţă. Dacă se foloseşte un dizolvant volatil şi inflamabil, flăcările deschise se sting! Porţelanul poros devine ineficient dacă prin adăugarea solventului, temperatura soluţiei scade sub punctul de fierbere (vezi A.1.7.2). Dacă există impurităţi solide insolubile (ceea ce trebuie constatat la încercările preliminare), se are grijă să nu se adauge prea mult solvent în tendinţa de a obţine o soluţie clară. Se obişnuieşte să se cîntărească substanţa solidă şi cantitatea de solvent, pentru a avea reproductibilitate şi pentru a putea evalua cantitativ procesul.

La utilizarea amestecurilor de solvent, mai întîi se dizolvă substanţa într-o mică cantitate din solventul mai bun, apoi, la fierbere, se adaugă în cantităţi mici solventul care dizolvă mai puţin substanţa, pînă cînd precipitatul format în jurul picăturii încă se dizolvă. Dacă volumul solu-

ţiei e prea mic, se adaugă încă puţin din solventul bun şi se repetă operaţia. Pericolul de a adăuga prea mult solvent este destul de mare pentru începători. Procesul invers (adăugarea solventului bun în suspensia substanţei cu solvent slab) în unele cazuri dă de asemenea rezultate bune. Pentru decolorarea soluţiei, după dizolvarea completă a substanţei, se poate adăuga (vezi şi A2.6.1) pulbere de cărbune activ, respectiv cărbune animal (1/20—1/50 din greutatea substanţei), iar pentru limpezirea soluţiei se adaugă kiselgur sau bucăţele de hîrtie de filtru.

Soluţia se răceşte puţin înaintea adăugării acestor materiale pentru a evita izbucnirea fierberii, ce ar putea deteriora vasul. Adăugînd cărbune activ se degajă mult aer, ceea ce face să spumeze puternic soluţia.

După adăugarea acestor materiale, soluţia se aduce încă o dată la fierbere, după care se filtrează imediat la cald (vezi şi A.2.1). Vasul se acoperă şi se lasă să se răcească. Pentru accentuarea cristalizării, vasul se aşează în răcitor sau se pune într-un vas cu gheaţă sau amestec de răcire.

Substanţele organice au tendinţă foarte mare de a forma *soluţii suprasaturate*. Introducînd un *cristal de însămînţare* din acelaşi material, sau dintr-unul izomorf, dispare caracterul de suprasaturaţie a soluţiei şi frecînd uşor pereţii vasului cu o baghetă de sticlă, se creează germeni de cristalizare necesari pentru începerea procesului de cristalizare.

Viteza de cristalizare este mică în majoritatea cazurilor, fiind necesare ore pentru separarea cristalelor dintr-o soluţie răcită. Uneori chiar şi după săptămîni şi luni încă se mai formează cristale. Soluţiile mumă nu se aruncă, decît după ce există siguranţa că s-a terminat cristalizarea.

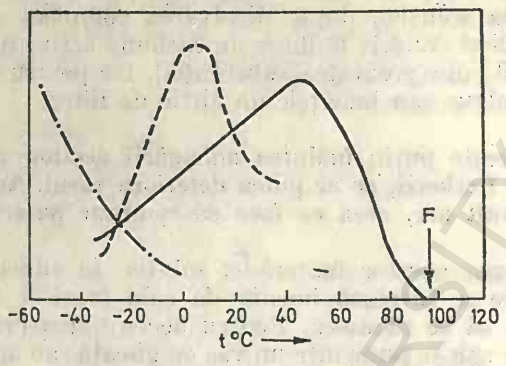
2.2.3. Cristalizarea din topituri

Substanţele organice formează cu uşurinţă nu numai soluţii suprasaturate ci şi topituri subrăcite. De multe ori, în special cînd este vorba de substanţe cu punctul de topire scăzut, acestea nu cristalizează nici sub temperatura lor de topire, ci se separă ca o masă uleioasă[1]). În acest caz se mai diluează puţin soluţia şi se lasă să se răcească foarte încet (de ex. se lasă să se răcească într-o baie de apă iniţial fierbinte). Se ajută pornirea cristalizării prin frecarea peretelui vasului cu o baghetă de sticlă, prin frecarea unei picături din substanţă pe o placă de sticlă mătuită în prealabil, lăsînd-o apoi să stea, sau prin frecarea pe o sticlă de ceas a unei cantităţi mici din probă cu un solvent foarte volatil.

De multe ori, după îndepărtarea prin distilare a solvenţilor volatili, substanţele organice solide rămîn ca un rest uleios, cu mult sub temperatura de topire a substanţelor, şi cristalizarea este foarte greu de realizat. Formarea germenilor şi creşterea cristalitelor este dependentă de temperatură într-un mod diferenţiat. După regula lui Tammann, maximul vitezei de formare a germenilor este cu cca 100°C, iar a vitezei de creştere a cristalelor, cu 20—50°C sub temperatura de topire a substanţei (fig. A.44).

[1]) La dizolvare nu se încălzeşte peste temperatura de topire a substanţei, ci cel mult cu 10°C sub această temperatură.

Pentru a atinge un regim de cristalizare optim, se ține amestecul la cca 100°C sub temperatura de topire (presupusă) pentru formarea germenilor, după care se mărește temperatura cu cca 50°C pentru cristalizare.



A.44. Variația vitezei de formare a germenilor (— — —), viscozității (—.—.—) și a vitezei de cristalizare în funcție de temperatură

De multe ori, impuritățile în fază omogenă împiedică formarea germenilor și cristalizarea. Asemenea impurități pot proveni de la unsoarea folosită la șlifuri, de aceea, în purificările pretențioase, șlifurile se ung foarte puțin sau deloc.

Dacă nu reușește recristalizarea, trebuie făcută purificarea pe altă cale (distilare fină, cromatografie, repartiție etc.). Dacă se cunoaște natura impurităților se mai poate încerca o spălare cu reactivi speciali, de ex. acizii se îndepărtează cu soluție de carbonat de sodiu, aminele cu acizi, iar aldehidele cu bisulfiți.

2.3. Distilare și rectificare

Distilarea este cel mai important procedeu de separare și purificare pentru substanțele lichide. În varianta cea mai simplă distilarea constă în încălzirea lichidului la fierbere și condensarea vaporilor în refrigerente. Fiind vorba de mișcarea unei singure faze (vapori), se vorbește de *distilare în echicurent*. Dacă o parte din condensat se întoarce în balon, deci se mișcă în sens contrar cu vaporii, se vorbește de *distilare în contracurent*. Acest fel de distilare se realizează în coloane de distilare și poartă numele de *rectificare*.

2.3.1. Dependența temperaturii de fierbere de presiune

Presiunea de vapori a unui lichid crește foarte mult cu ridicarea temperaturii, iar cînd atinge presiunea exterioară, lichidul a ajuns la fierbere.

BCU ASE CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Relația dintre presiunea de vapori și temperatură este dată de ecuația Clausius-Clapeyron :

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_v H}{RT^2} \qquad (A.45)$$

p — presiunea de vapori
$\Delta_v H$ — entalpia molară de vaporare
T — temperatura absolută
R — constanta gazelor
După integrare se obține :

$$\ln p = -\frac{\Delta_v H}{RT} + C \qquad (A.46)$$

($\Delta_v H$ se consideră independentă de temperatură).

Reprezentînd grafic lg p în funcție de reciproca temperaturii absolute, se obține, aproximativ, o dreaptă. Asemenea reprezentări sînt redate în diagrama din fig. A.47. Cunoscînd presiunea de vapori a unei substanțe la două temperaturi diferite, respectiv temperatura de fierbere la două presiuni diferite, se poate găsi un al treilea punct situat pe dreapta ce trece prin cele două puncte în reprezentare $\lg p \frac{1}{T}$. Panta dreptelor este determinată de entalpia molară de vaporizare, valoare ce nu diferă prea mult în cazul substanțelor asemănătoare din punct de vedere chimic, avînd și temperatura de fierbere apropiată. Așadar, pentru determinarea prin aproximație a punctului de fierbere la o anumită presiune, este suficient să se cunoască temperatura de fierbere la o presiune dată. Foarte aproximativ se poate considera valabilă următoarea regulă : reducerea presiunii exterioare la jumătate duce la scăderea temperaturii de fierbere cu 15°C. Astfel, un lichid care fierbe la 180°C, la presiune normală (760 torr), va fierbe la 165°C dacă presiunea scade la 380 torr și la 150°C, la presiunea de 190 torr.

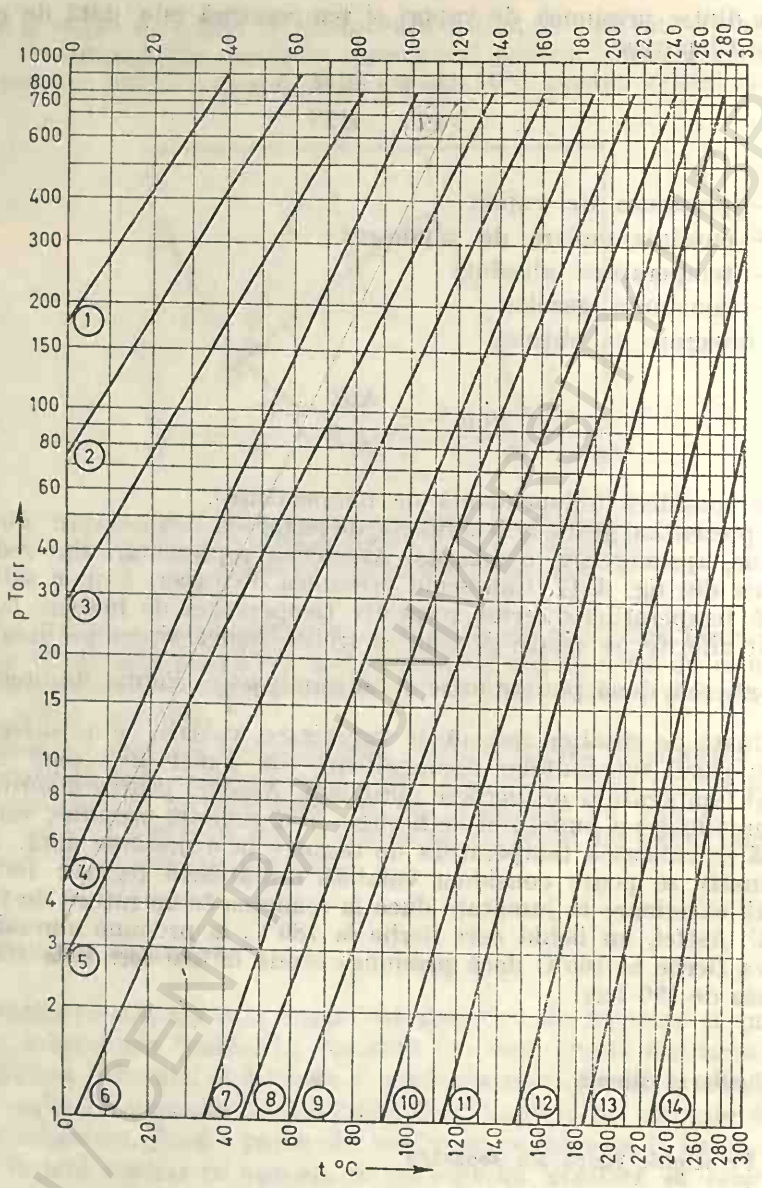
2.3.2. Distilarea simplă

2.3.2.1. Principiile fizice ale separării

La distilarea unui amestec binar presiunile parțiale ale componenților, p_A și p_B, respectă următoarea lege (caz ideal [1]) :

$$p_A = P_A x_A$$
$$p_B = P_B x_B \qquad \text{Legea lui Raoult} \qquad (A.48)$$

[1]) Presupunere valabilă pentru compuși asemănători din punct de vedere chimic, de ex serii omoloage.



A.47. Dependența temperaturii de fierbere de presiune

1. dietil eter
2. acetonă
3. benzen
4. apă
5. clorbenzen
6. brombenzen
7. anilină
8. nitrobenzen
9. chinolină
10. alcool dodecilic
11. trietilen glicol
12. esterul butilic al acidului ftalic
13. tetracosan
14. octacosan

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

P_A, P_B presiunea de vapori a componenților puri A și B

x_A, x_B fracția molară a componenților A și B în lichid

Dat fiind că în cazul unui amestec binar $x_B = 1 - x_A$, pentru raportul presiunilor parțiale se poate scrie:

$$\frac{p_A}{p_B} = \frac{P_A}{P_B} \cdot \frac{x_A}{1-x_A} \qquad (A.49)$$

Presiunile parțiale p_A și p_B sînt legate de presiunea totală p prin intermediul fracțiilor molare ale celor doi componenți în faza de vapori y_A respectiv y_B:

$$p_A = py_A,\ p_B = py_B = p(1 - y_A) \qquad (A.50)$$

Introducînd în (A.49) se obține:

$$\frac{y_A}{1-y_A} = \frac{P_A}{P_B} \cdot \frac{x_A}{1-x_A} \qquad (A.51)$$

Considerînd notațiile x și y fără indice a fi fracțiile *componentului volatil* și notînd raportul presiunilor de vapori a componenților prin α (*presiunea de vapori relativă*), ecuația (A.51) va deveni:

$$\frac{y}{1-y} = \alpha \frac{x}{1-x} \quad \text{cu} \quad \frac{P_A}{P_B} = \alpha \qquad (A.52)$$

Ecuația arată relația dintre concentrațiile relative ale componentului volatil în faza gazoasă, respectiv în cea lichidă. Se poate observa că deosebiri în componența fazei gazoase și celei lichide apar numai cînd $\alpha > 1$. Numai în acest caz este posibilă o separare prin distilare. Conținutul în componentă volatilă a fazei gazoase crește cu atît mai mult, cu cît este mai mare α, adică cu cît se deosebesc presiunile de vapori ale componenților pure. Ecuația (A.52) redă îmbogățirea fazei gazoase în componentă volatilă la o *singură evaporare*.

Dacă substanțele nu au volatilitate suficient de diferențiată, separarea lor nu se poate face printr-o singură evaporare și condensare, fiind necesară repetarea de mai multe ori a acestei operații. Acest lucru se poate realiza în coloanele de distilare (distilare fracționată, rectificare, vezi A.2.3.3).

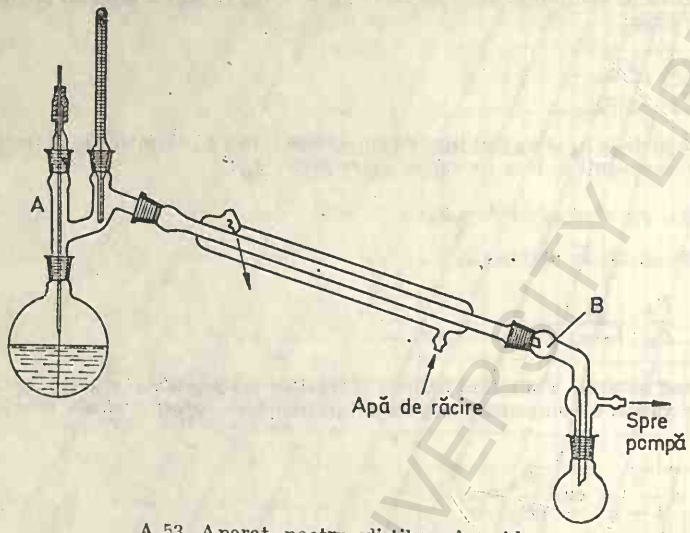
Faptul dacă este suficientă sau nu o simplă distilare pentru separarea componenților, este greu de apreciat de un începător. Adesea se supraapreciază posibilitățile distilării simple. Ca o regulă generală (empirică) se poate spune că distilarea simplă nu este eficace dacă temperaturile de fierbere ale componenților nu diferă cel puțin cu 80°C.

2.3.2.2. Efectuarea distilării simple

Distilarea simplă se face în limita temperaturilor cuprinse între 40°C și 150°C. Substanțele care au temperatura de fierbere peste 150°C se pot descompune, iar cele cu temperatura de fierbere pînă la 40°C se distilă cu pierderi mari într-un distilor obișnuit.

În cazul substanțelor care fierb la peste 150°C, distilarea se face în vid; în majoritatea cazurilor ajunge o trompă de apă (8—15 torr) sau o pompă rotativă cu ulei (cca 0,01—1 torr) (vezi A.1.9). Unele substanțe

se descompun ușor la încălzire, chiar dacă punctul lor de fierbere la presiunea normală se află sub 150°C. Aceste substanțe trebuie distilate în vid slab (de ex. metilvinilcetona).



A.53. Aparat pentru distilare în vid.

La distilarea în vid, purtarea ochelarilor de protecție este obligatorie (vezi și A. 1.9) !

În fig. A.53 este reprezentată o instalație simplă de distilare în vid, construită din elemente uzuale de laborator. Ea este folosibilă și la distilare la presiune atmosferică (fără capilară !). Ca blaz de distilare se folosește de obicei un balon cu fund rotund. Mărimea balonului se alege în așa fel, încît lichidul să nu ocupe mai mult de jumătate sau 2/3 (presiune atmosferică) din volumul total. În balonul prea mare rămîne prea mult reziduu.

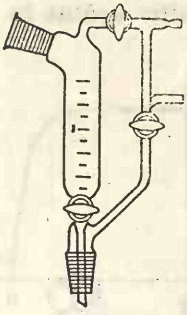
Încălzirea balonului se face cu ajutorul băilor[1]) (vezi A.1.7.1). Încălzirea la flacără directă sau prin intermediul sitelor* metalice este interzisă din cauza pericolului ce-l reprezintă supraîncălzirile locale. Refrigerentul se alege în funcție de temperatura de fierbere și căldura de vaporizare a substanțelor, ținînd cont și de viteza de distilare dorită (vezi A.1.3).

Balonul de distilare și refrigerentul se unesc prin intermediul unei piese de legătură. În vid se folosește capul de distilare Claisen (A în fig. A.53), care se poate folosi și în distilare la presiune atmosferică. O piesă simplă pentru distilări la presiune normală este arătată în fig. A.54. Se

A.54. Tub cu ramificație

1) respectiv baloane speciale cu încălzire electrică interioară.

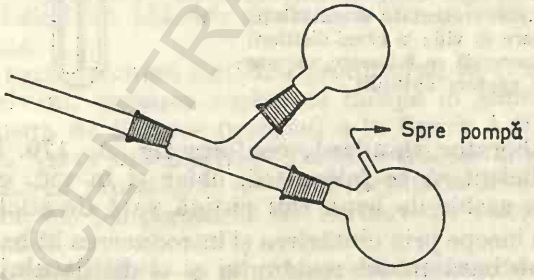
are în vedere ca rezervorul termometrului să fie „udat" foarte bine de vapori, adică se fie aşezat sub tubul ce conduce spre refrigerent. Utilizarea termometrelor fără şlif necesită o corectură la citire (vezi A.3.1.1).



A.55. Cap Thiele cu vas receptor

A.56, „Păianjen"

Gîtul de la alonjă (B din fig. A.53) trebuie să fie suficient de larg (5—6 mm diametru interior). Pentru schimbarea recipientului de captare la distilare în vid se foloseşte dispozitivul din fig. A.55. Se poate folosi numai dacă robinetele etanşează foarte bine. Mai ieftin şi mai robust este aşa-zisul „păianjen" (fig. A.56), la care se pot fixa în acelaşi timp mai multe recipiente de captare, numărul fracţiunilor ce se culege fără întreruperea distilării fiind limitat de numărul braţelor. Instalaţia din fig. A.57 poate servi în acelaşi scop, dacă balonul cu două gîturi este înlocuit cu o alonjă de vid.



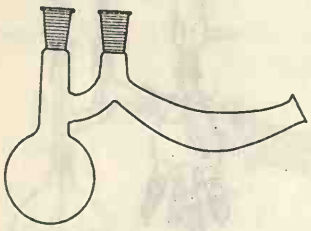
A.57. Recipient de captare în cazul distilării substanţelor solide

Ca vase de recepţie, ca şi la distilare la presiune normală, se folosesc mai ales baloane cu fund rotund. De obicei se cîntăresc de la început mai multe baloane, scriindu-se greutatea lor în marcajul baloanelor.

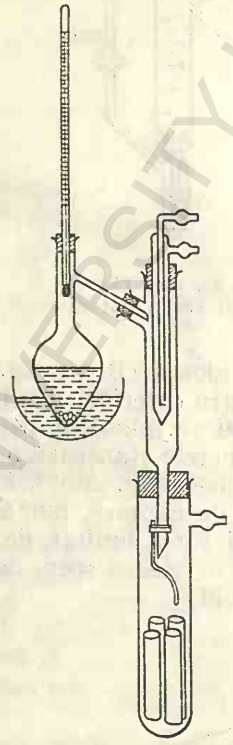
Substanţele care se solidifică deja la temperatura camerei, se pot distila într-un balon în formă de sabie (fig. A.58). Acesta are dezavantajul că permite captarea unei singure fracţiuni. Mai comodă este în acest sens folosirea instalaţiei din fig. A.57 cu răcire de aer, evitînd robineţii şi stran-

gulările pe tub. Cristalele ce s-au depus în refrigerent se pot topi, apropiindu-se cu grijă flacăra unui bec de gaz sau prin încălzire cu o lampă de infraroşu.

Distilarea cantităţilor mici de substanţe (scopuri analitice, semimicropreparative) se face foarte bine cu un dispozitiv arătat în fig. A.59, folo-



A.58. Balon-sabie

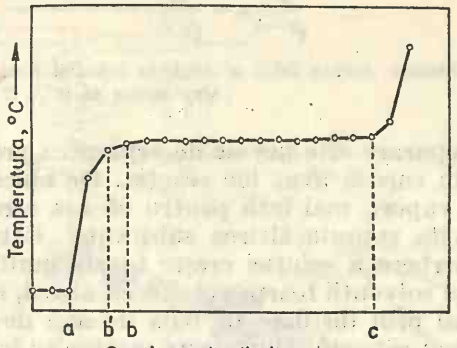


A.59. Distilarea unor cantităţi mici de substanţă. Este prezentată o instalaţie pentru distilare în vid; în cazul distilării la presiune normală se foloseşte un vas de captare obişnuit.

sind piese de laborator standard, conform fig. A. 170. Pentru iniţierea fierberii este suficient să se folosească, chiar şi în vid, cîteva bucăţi de porţelan poros, o aşchie de lemn sau puţină vată de sticlă.

Distilarea se începe prin cîntărirea şi introducerea în balon a substanţei de distilat, ca pe baza masei reziduului şi a distilatului să fie posibilă stabilirea bilanţului de materiale al procesului de distilare. Cînd se face distilarea în vid, mai întîi se videază sistemul şi apoi se porneşte încălzirea balonului cu substanţă (la sfîrşitul operaţiei se opreşte mai întîi încălzirea şi apoi, încet, se înlătură vidul). Iniţierea fierberii se face adăugînd de la început 2—3 bucăţi de porţelan poros (vezi şi A.1.7.2). Dacă se întrerupe distilarea dintr-un motiv oarecare, se adaugă din nou porţelan poros înainte de a relua procesul. În distilarea sub vid, în loc de porţelan poros, de obicei se foloseşte o capilară trasă dintr-un tub de sticlă cu pereţi groşi (sticlă de Turingia), mai întîi la flacără puternică, apoi la flacără economică, pînă ce ajunge foarte fin. Introducînd capilara în eter şi suflînd prin ea, trebuie să iasă bulele de aer încet şi cîte una.

Capilara se fixează în balon cu ajutorul unui şlif şi cu o bucată de tub de cauciuc (vezi fig. A.53), sau printr-un dop de cauciuc fixat în capul de distilare, eventual direct într-unul din gîturile balonului (vezi fig. A.73).



A.60. Curbă de fierbere

În capitolul A.1.6 s-a arătat că prin capilară, în loc de aer, poate fi introdus un gaz inert, de ex. azot. Dacă distilarea se face la presiunea ambiantă, dar în atmosferă controlată, în locul capilarei se introduce un tub prin care se introduce gazul inert.

Unele lichide spumează în timpul distilării. În soluţiile apoase efectul spumant dispare dacă se adaugă cîteva picături de octanol sau ulei siliconic (antafron), sau, la spumare puternică, renunţîndu-se la termometru, prin capul de distilare se introduce încă o capilară, curentul de aer distrugînd bulele din spumă.

Viteza de distilare se alege în aşa fel, să nu condenseze mai mult de 1—2 picături distilat într-o secundă. Chiar şi la o distilare simplă este utilă trasarea curbei temperatură de fierbere-cantitate de distilat (ml) (fig. A. 60), utilizînd un cilindru gradat ca vas colector şi reprezentînd cca 20 de puncte.

În cazul în care, înaintea distilării produsului, se evaporă o cantitate mai mare de solvent, trasarea curbei se începe în clipa cînd începe să crească temperatura de fierbere (punctul *a* în figura A.60). La acest moment se schimbă vasul de colectare. După o fracţie intermediară (*a*—*b*) se trece la distilarea produsului (*b*—*c*). Fracţiunea intermediară este cu atît mai mare, cu cît temperaturile de fierbere ale celor două substanţe sînt mai apropiate[1]).

Fracţiunea principală (*b*—*c*) se culege, dacă este vorba de un compus pur, la o temperatură aproape constantă. Către sfîrşitul fracţiunii, temperatura creşte de obicei (1—2°C), avînd în vedere că poate apare supraîncălzirea vaporilor. Dacă se găseşte un interval de temperatură mai mare, operaţia trebuie repetată prin distilare fracţionată în coloană.

Adesea, la sfîrşitul distilării unei fracţiuni, trecerea la fracţiunea următoare se poate observa prin apariţia unor franjuri. De multe ori este însă dificilă observarea exactă a trecerii la distilarea fracţiunii următoare. Pentru siguranţă se măreşte de obicei numărul fracţiilor (*a*—*b'*

[1]) Explicaţii în acest sens vezi la A.2.3.3.

și $b'-b$), care apoi se identifică pe baza curbei de fierbere și din determinările de constante fizice (indice de refracție, densitate, punct de topire).

După terminarea distilării se cîntăresc toate fracțiunile, inclusiv reziduul de distilare.

2.3.2.3. Separarea solvenților

În multe procese de preparare este nevoie de separarea prin distilare a produsului de solventul în care a avut loc reacția. De obicei operația se face pe baie de apă sau vapori, mai întîi pentru că așa cere protecția muncii și apoi pentru a evita supraîncălzirea substanței. Către sfîrșitul distilării, temperatura de fierbere a soluției crește foarte mult (legea lui Raoult [A.48]), astfel că nici solvenții foarte volatili ca alcool, benzen sau eter, nu pot fi separați total prin distilare pe baia de apă de substanța care fierbe la temperatură mai ridicată. Din aceste motive se face vid din ce în ce mai înaintat, pe măsură ce se îndepărtează solventul, pentru a asigura o viteză de distilare suficientă. În cazul substanțelor sensibile la temperaturi ridicate, se lucrează de la bun început sub vid. La separarea sub vid a unor cantități mai mari de solvent volatil, se folosește un refrigerent cu răcire foarte bună, răcind în același timp și vasul colector cu gheață sau amestec gheață-sare de bucătărie. Dacă reziduul necesită distilare în continuare, se transvazează într-un balon mai mic, clătind vasul cu puțin solvent. Se poate lucra de la început cu un balon mic, dacă dintr-o pîlnie de picurare se picură atîta soluție, cît solvent se evaporă în timpul distilării. Cantități mici de solvent se îndepărtează foarte repede cu aparatul redat în fig. A.61a. Clema cu șurub (Hofmann) se reglează în așa fel, încît suprafața lichidului să fie tot timpul în mișcare din cauza curentului de aer. Tot pentru evaporarea solventului sau concentrarea soluțiilor, se folosește *evaporatorul rotativ* (fig. A.61b).

2.3.3. Rectificarea

Prin rectificare se înțelege distilarea fracționată, făcută cu ajutorul coloanelor de fracționare. Se folosește atunci cînd distilarea simplă nu este suficientă pentru separarea componenților, ceea ce este cazul cînd temperaturile de fierbere diferă cu mai puțin de 80°C (vezi A.2.3.2.1).

2.3.3.1. Principiul distilării fracționate

La evaporarea unui amestec binar, faza gazoasă se îmbogățește în componentul volatil conform ecuației [A.52]:

$$\frac{y_1}{1-y_1} = \alpha \frac{x_1}{1-x_1} \qquad [A.62a]$$

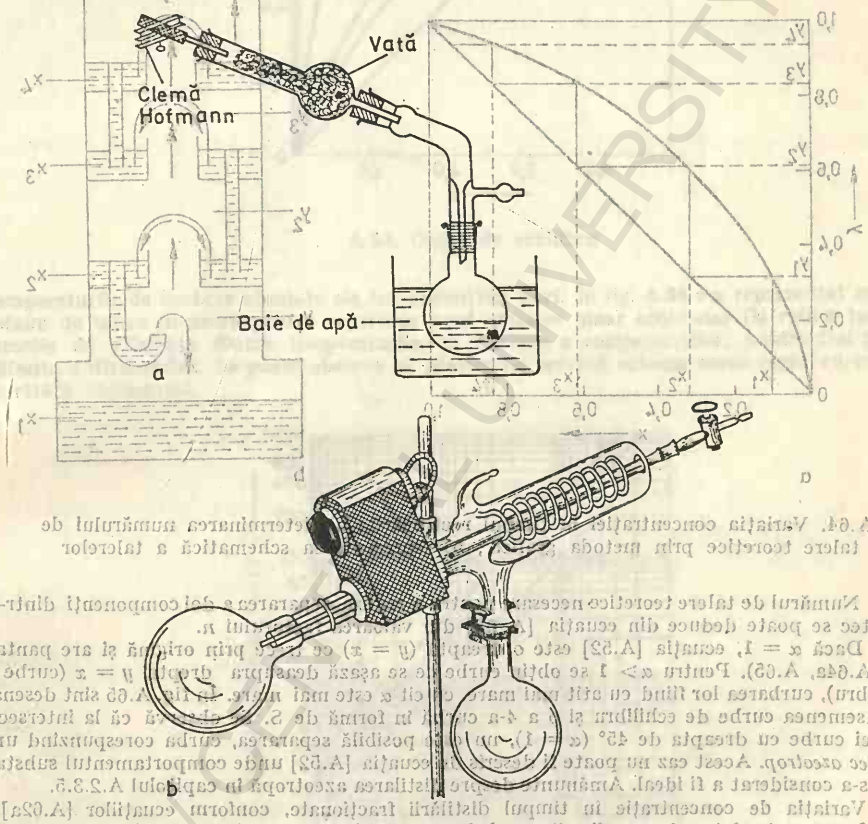
x_1 = fracția molară a componentului volatil în faza lichidă
y_1 = fracția molară a componentului volatil în faza gazoasă

Prin condensarea totală a fazei gazoase se obține o fază lichidă cu aceeași compoziție, avînd concentrația $x_2 = y_1$.

$$\frac{y_1}{1-y_1} \xrightarrow{\text{condensare}} \frac{x_2}{1-x_2} = \alpha \frac{x_1}{1-x_1} \qquad [A.62b]$$

Evaporînd lichidul obținut în felul acesta, concentrația componentului volatil în faza gazoasă va fi y_2 și se poate scrie:

$$\frac{y_2}{1-y_2} = \alpha \frac{x_2}{1-x_2} = \alpha \cdot \alpha \frac{x_1}{1-x_1} = \alpha^2 \frac{x_1}{1-x_1} \qquad [A.62c]$$



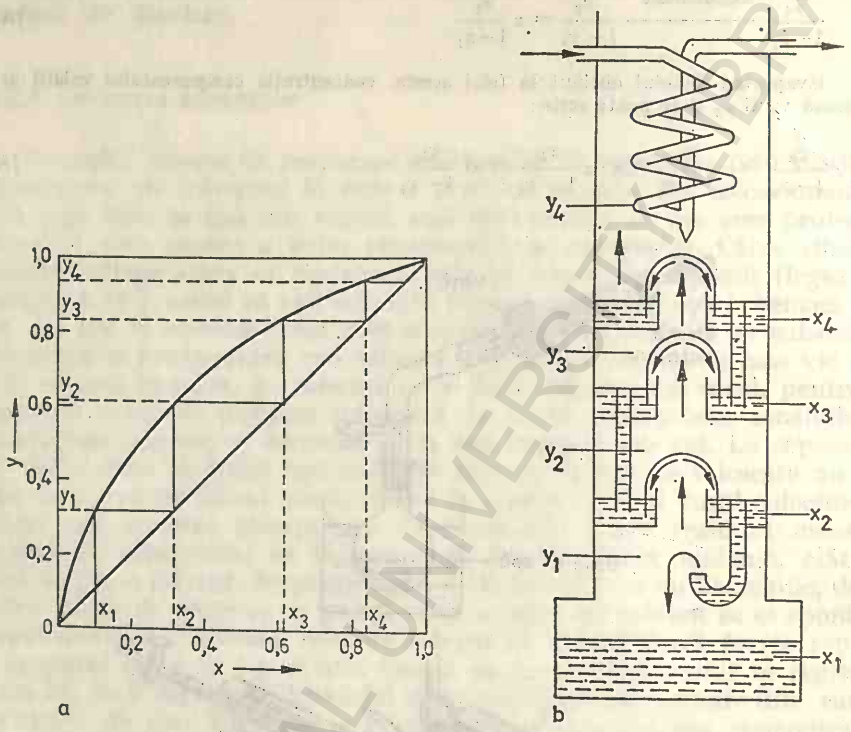
A.61. Evaporarea solvenților: a) evaporarea unor cantități mici de solvent; b) evaporator rotativ

Repetînd de n ori procesul, ecuația finală va fi:

$$\frac{y_n}{1-y_n} = \alpha^n \frac{x_1}{1-x_1} \qquad [A.63]$$

După cum se vede, s-a obținut o amplificare a separării. Această „amplificare" a distilării se realizează în coloane de distilare unde lichidul și vaporii se mișcă în contracurent, cum se poate vedea în cazul unei coloane de distilare cu talere cu clopote din fig. A.64b.

Talerul teoretic este porțiunea din coloană, care realizează o îmbogățire a componentei volatile în faza gazoasă corespunzătoare echilibrului termodinamic dintre lichid și gaz la temperatura respectivă (corespunzător [A.62a])[1]).



A.64. Variația concentrației în timpul rectificării: a) determinarea numărului de talere teoretice prin metoda grafică; b) reprezentarea schematică a talerelor

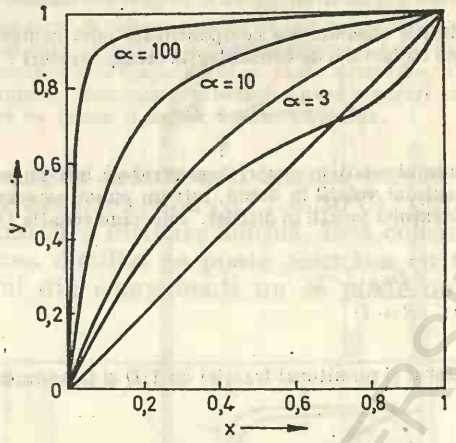
Numărul de talere teoretice necesare pentru a realiza separarea a doi componenți dintr-un amestec se poate deduce din ecuația [A. 63] din valoarea factorului n.

Dacă $\alpha = 1$, ecuația [A.52] este o dreaptă ($y = x$) ce trece prin origină și are panta 1 (fig. A.64a, A.65). Pentru $\alpha > 1$ se obțin curbe ce se așază deasupra dreptei $y = x$ (curbe de echilibru), curbarea lor fiind cu atît mai mare, cu cît α este mai mare. În fig. A.65 sînt desenate trei asemenea curbe de echilibru și o a 4-a curbă în formă de S. Se observă că la intersecția acestei curbe cu dreapta de 45° ($\alpha = 1$), nu este posibilă separarea, curba corespunzînd unui *amestec azeotrop*. Acest caz nu poate fi descris de ecuația [A.52] unde comportamentul substanțelor s-a considerat a fi ideal. Amănunte despre distilarea azeotropă în capitolul A.2.3.5.

Variația de concentrație în timpul distilării fracționate, conform ecuațiilor [A.62a] — [A.63], se poate determina grafic din curbele de echilibru $x - y$ (fig. A.64a). La evaporarea unui amestec binar cu fracția molară a componentei mai volatile x_1, se obține în faza gazoasă pentru același component y_1. Condensarea vaporilor formează un lichid cu compoziția x_2. Acest condensat, la o nouă evaporare, va da o fază de vapori cu y_2, iar prin condensarea acestei x_3. Procesul înaintează prin treptele dintre curba de echilibru și dreapta cu unghiul de 45°C, pînă cînd distilatul ajunge la compoziția dorită. Numărul treptelor reprezintă numărul talerelor teoretice necesare separării. Se observă că numărul talerelor teoretice este cu atît mai mic, cu cît mai mare este α. Ținînd seama că orice curbă de echilibru în domeniul $x = 1$ (100 % puritate pentru distilat) se apropie foarte mult de diagonală, pentru a obține o puritate suficient de mare a componenților, este necesar un număr mare de trepte.

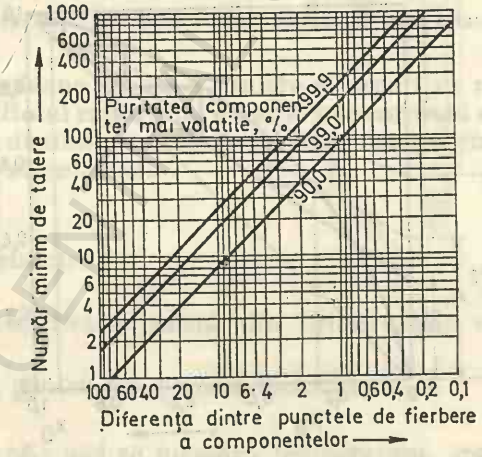
[1]) Talerul real dintr-o coloană de distilare nu atinge performanțele unui taler teoretic.

În domeniul de valabilitate a regulii Pictet-Trouton (entropie de vaporizare constantă, vezi și manualele de chimie fizică), adică amestecul se comportă ideal, α se poate calcula din



A.65. Curbe de echilibru

temperaturile de fierbere absolute ale componenților puri. În fig. A.66 s-a reprezentat numărul minim de talere necesare pentru separarea unui amestec binar echimolar (la reflux total), în funcție de diferența dintre temperaturile de fierbere a componenților, pentru trei purități diferite a distilatului. Se poate observa că pretențiile privind coloana cresc rapid cu creșterea purității distilatului.



A.66. Determinarea numărului de talere teoretice din diferența dintre punctele de fierbere a componentelor

Cele arătate mai înainte sînt valabile dacă se lucrează în condiții de *reflux total*, adică *nu se scoate distilat, totul curge înapoi.*

În practică acest echilibru este deranjat prin scoaterea condensatului în timpul distilării, pentru reflux rămînînd doar o parte. Bilanțul de materiale al coloanei este următorul:

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Cantitatea totală de lichid evaporat = reflux + distilat

$$G = R + D \qquad [A.67]$$

Pentru a avea cantităţile absolute ale componenţilor (aici componenta volatilă), în ecuaţia de mai sus se înmulţeşte cu factorii de concentraţie corespunzători :

$$Gy = Rx + Dx_D ; \qquad [A.68]$$

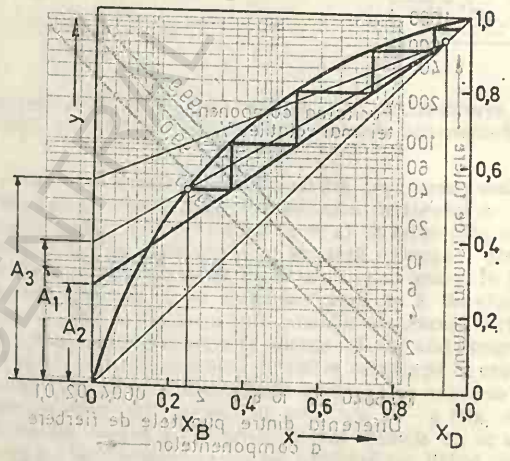
y — concentraţia componentului volatil în vapori (faza gazoasă), într-un punct oarecare al coloanei ;
x — concentraţia componentului volatil în lichid, într-un punct oarecare al coloanei ;
x_D — concentraţia componentului volatil în distilat. Înlocuind ecuaţia [A.67], [A.68] va deveni :

$$y = \frac{Rx}{R + D} + \frac{Dx_D}{R + D} \qquad [A.69]$$

Multiplicînd numărătorul şi numitorul fracţiei cu $1/D$ şi introducînd *raportul de recirculare* $v = \frac{R}{D}$ se obţine :

$$y = \frac{vx}{1 + v} + \frac{x_D}{1 + v} \qquad [A.70]$$

care este ecuaţia unei drepte cu panta $v/(1 + v)$, iar ordonata la origine $x_D/(1 + v)$.
În determinarea grafică a numărului de talere teoretice necesare, în fig. A.64a, în locul



A.71. Determinarea numărului de talere teoretice în cazul îndepărtării distilatului

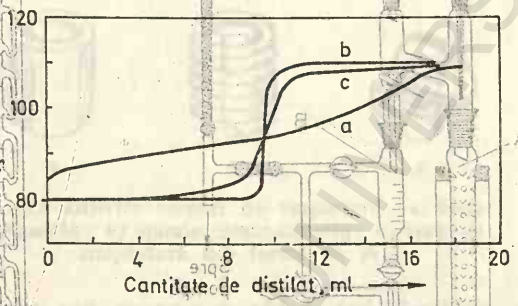
dreptei la 45°C apare dreapta din ecuaţia [A.70], ca *„dreaptă de operaţie"*, iar treptele necesare se află între această linie şi curba de echilibru, cum se vede în fig. A.71.

Concentraţia x_D fiind cunoscută (puritatea dorită pentru distilat), linia de lucru porneşte de pe dreapta cu 45° de la valoarea abscisei x_D şi are panta dependentă de raportul de reflux. În fig. A.71 sînt ilustrate trei cazuri diferite. Dreapta cu ordonata la origină A_1 intersectează

curba de echilibru la x_D. În acest caz sînt necesare foarte multe trepte, iar pentru raportul de reflux corespunzător, foarte multe talere (o infinitate). Această valoare a raportului de reflux se numește *raport minim de reflux*. Linia cu ordonata la origină *A3* nu permite atingerea concentrației x_D, pînă ce linia cu ordonata la origină *A2* reprezintă cazul realizabil în practică.

Se poate observa că necesarul de talere este cu atît mai redus, cu cît este mai mare raportul de reflux, adică cu cît este mai mică valoarea ordonatei la origină. La o valoare infinită a raportului de reflux, linia de lucru se confundă cu diagonala și se poate determina *numărul minim de talere* necesar pentru separarea propusă. Realizarea practică a unei separări se încadrează între cele două limite, numărul minim de talere și raport minim de reflux.

Fig. A.72 redă relațiile arătate mai înainte pentru cazul concret al separării unui amestec benzen-toluen ($\Delta T_f = 30°C$). Curba (*a*) este curba de fierbere ce se obține la o distilare simplă, fără coloane. Efectul de separare a unei asemenea distilări se poate asemăna cu un taler teoretic, observînd că nici unul din componenți nu se poate obține pur. Efectul



A.72. Curba de fierbere a unui amestec benzen-toluen

de separare a unei coloane cu cca 12 talere și raport de reflux 1 : 10 este arătat de curba *(b)*. Rolul raportului de reflux se constată comparînd curba (*b*) cu (*c*). În (*c*) s-a distilat cu aceeași coloană, dar s-a cules tot-distilatul la capătul superior al coloanei.

2.3.3.2. Efectuarea rectificării

Instalația de rectificare constă din următoarele componente (fig. A.73):

— balon (blaz) pentru evaporarea lichidului

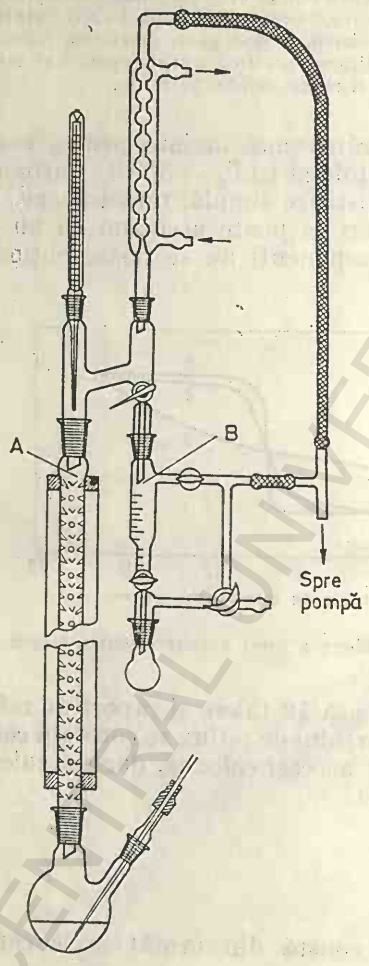
— coloană

— cap de coloană; aici se măsoară temperatura, are loc condensarea vaporilor și separarea condensatului în reflux și distilat.

— recipient de colectare. La distilare în vid este necesar și un dispozitiv pentru captarea diferitelor fracțiuni (fig. A.55).

Coloanele sînt de tipul arătat în fig. A.64b și A.74 (coloană cu talere) și coloane goale sau cu umplutură (fig. A.75). Eficiența schimbului de căldură și de masă între faza lichidă și cea gazoasă în coloană depinde de mărimea suprafeței de contact dintre cele două faze.

Alegerea coloanei se face în funcţie de gradul de dificultate a separării, ţinînd cont de cantitatea de substanţă şi de presiunea la care se distilă. Dificultatea separării este legată de volatilitatea relativă a componen-



A.73. Instalaţie de distilare fracţionată (rectificare)

A.74 Coloană de tip Bruun

ţilor (α), sau într-o primă aproximaţie, de diferenţa dintre temperaturile de fierbere (vezi fig. A.66), apoi de concentraţia componenţilor în amestecul de distilat şi de puritatea distilatului. Premisele distilării se stabilesc pe baza curbei de echilibru (vezi fig. A.65). Cantitatea amestecului de distilat trebuie să fie în raport corespunzător cu volumul coloanei. Este clar că un amestec de 10 ml, de exemplu, nu se va distila într-o coloană cu diametrul de 50 mm.

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Chiar şi la o coloană cu 10 mm diametru, în care condiţiile necesare pentru distilare eficientă sînt asigurate, poate să apară fenomenul de reţinere a unei cantităţi prea mari de lichid, dînd posibilitate pentru colectarea doar a unei părţi din produşii superiori. Se spune că o asemenea coloană are *volum de funcţionare* prea mare. Substanţele grele, ce rămîn în balon sau în coloană, pot fi antrenate cu substanţe ce au temperatura de fierbere mai ridicată, care nu formează amestec azeotrop cu aceste substanţe.

Volumul de funcţionare a coloanei are repercusiuni şi asupra eficienţei separării. Ca o regulă se poate spune că volumul de funcţionare trebuie să fie de cca zece ori mai mic decît volumul componentului pur din amestecul iniţial ce trebuie separat (prin volum de funcţionare se înţelege cantitatea de substanţă ce se află între suprafaţa lichidului din blaz şi refrigerent). Pentru distilarea cantităţilor mici de substanţă se folosesc coloane cu volum de funcţionare redus (tub gol, coloane Vigreux, coloane cu bandă rotativă; vezi tabelul A.76).

A.75. Diferite corpuri de umplutură: a) inele Raschig; b) spirale Braunschweig; c) corp de umplutură sub formă de şa

La distilarea în vid se cere o *cădere (pierdere) de presiune* relativ mică de-a lungul coloanei, pentru că în balon (blaz) presiunea nu poate să scadă sub o anumită valoare. Dacă pierderea de presiune în coloană este, de exemplu, de 10 torr şi la capătul coloanei se măsoară 1 torr, aceasta înseamnă că în blaz este o presiune de 11 torr, ceea ce poate să ducă deja la descompunerea substanţelor sensibile la temperaturi ridicate. În tabelul A.76 sînt arătate tipurile de coloane mai importante.

Eficienţa unei coloane se exprimă prin *înălţimea etajului de separare* în cm, ce corespunde înălţimii unui taler teoretic. Înălţimea talerului depinde de *încărcarea coloanei*[1]); în majoritatea cazurilor scade eficienţa cu creşterea încărcării (creşte înălţimea etajului de separare). La o anumită valoare a încărcării, refluxul nu mai poate ajunge înapoi în balon, este preluat şi menţinut în suspensie de către vaporii care circulă în sens contrar. În această situaţie se spune că coloana este „inundată" sau „înecată" şi rectificarea nu mai poate avea loc.

Capacitatea de încărcare a coloanei în vid este mai mică întrucît volumul de vapori dat de o anumită cantitate de substanţă şi masa vaporilor este invers proporţional cu presiunea. În felul acesta, coloana se îneacă chiar la încărcări mai mici decît la presiune normală.

La distilarea în vid se asigură menţinerea constantă a presiunii în timpul procesului. În acest scop se folosesc manostatele (vezi A.1.9.1).

Eficienţa maximă a coloanei se atinge în regim de lucru adiabatic, adică atunci cînd pierderile de căldură prin conducţie, radiaţie şi con-

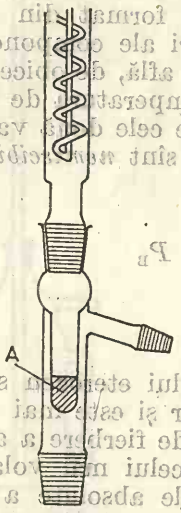
[1]) Încărcarea sau debitul coloanei este cantitatea de lichid din balon care se evaporă în unitate de timp, egală cu suma refluxului şi distilatului în unitate de timp.

Tabelul A.76

Tipuri de coloane

Felul coloanei	Diametru, mm	Sarcină, ml/h	Înălțimea talerului, cm	Observații
tub gol	24	400	15	Volum de funcționare redus, pierdere de presiune mică ; se recomandă pentru distilare în vid și de semimicrocantități ; eficiență slabă ; încărcare mică și eficiență bună greu realizabile ; eficiența scade cu creșterea diametrului (de ce?)
	6	115	15	
	6	10	1,7	
coloană Vigreux (fig. A.73)	24	510	11,5	Asemănătoare cu tubul gol, dar având suprafață mai mare, și eficiența este mai bună ; are volum de funcționare mai mare, de asemenea și pierderi de presiune mai mari ; se recomandă la distilare în vid și la cantități semimicro.
	12	294	7,7	
	12	54	5,4	
coloană cu umplutură (bile de sticlă 3×3 mm)	24	100...800	6,0	capacitate de încărcare mare la presiune normală ; eficiență independentă de încărcare ; volum de funcționare mare ; pentru vid și semimicropreparații necorespunzătoare.
coloană cu umplutură (porțelan)				pentru vid mediu mai recomandat decît celelalte umpluturi arătate aici (rezistență mică la curgere) ; capacitate de încărcare mare, volum de funcționare mare.
4×4 mm	30	400	5,3	
6×6 mm (fig. A.75c)	30	400	8,2	
coloană cu umplutură (Inele Raschig 4,5×4,5 mm) (fig. A.75 a)	24	600	8,2	eficiența cea mai slabă dintre toate umpluturile ; necorespunzătoare pentru vid ; volum de funcționare mare.
	24	500	7,6	
	24	400	7,0	
coloană cu umplutură (spirale Braunschweig)				eficiență ridicată ; capacitate de încărcare medie ; pierdere de presiune mare ; volum de funcționare mare.
2×2 mm	24	500	1,95	
4×4 mm (fig. A.75b)	24	500	2,86	
coloana Bruun, 20 talere reale (fig. A.74)	25	400	15 talere teoretice	recomandată pentru distilarea cantităților mari de substanță (mai mult de 1 l) la presiune normală ; necorespunzătoare pentru vid ; capacitate de încărcare mare.
Coloană cu bandă rotativă	5	50...100	cca 2,5	semimicrodistilări ; scopuri analitice ; volum de funcționare și pierdere de presiune mici ; funcționează bine la vid.

vecţie sînt reduse la minim. La distilarea substanţelor cu temperatura de fierbere pînă la 80°C este suficientă izolarea coloanei cu sfoară de azbest, vată de sticlă sau printr-o manta de aer (vezi şi fig. A.73). O protecţie mai bună împotriva pierderilor de căldură se asigură prin manta vidată argintată în interior sau prin manta electrică de încălzire. Toate acestea



A.77. Cap Hahn

au rol ul de a compensa pierderile de căldură fără să se încălzească suplimentar coloana, motiv pentru care temperatura de încălzire a mantalei electrice se fixează cu puţin sub temperatura coloanei.

Raportul de reflux necesar separării se află pe cale grafică, după metoda arătată în A.2.3.3.1. Raportul de reflux optim pentru scopuri de laborator este numeric egal cu numărul talerelor teoretice, necesar separării. Dacă coloana are un număr mai mare de talere teoretice decît cel necesar separării, raportul de reflux poate să fie ales mai mic. *Capul de coloană* serveşte la stabilirea raportului de reflux dorit. Fără cap de coloană se pot rezolva doar separări relativ simple (diferenţe de temperaturi de fierbere mai mari de 40°C), cînd nu se urmăreşte o puritate mai mare de 95%. Cel mai des se folosesc capurile de coloană cu condensare totală (fig. A.73). Condensatul este apoi împărţit cu ajutorul unui robinet cu crestătură (vezi fig. A.25) în reflux şi distilat. Raportul de reflux se află prin numărarea picăturilor în punctele A şi B (vezi fig. A.73).

În tehnică se lucrează foarte des, în loc de cap de coloană, cu *deflegmatori*. Aceştia acţionează ca nişte refrigerenţi, condensînd o parte din vapori înainte ca aceştia să atingă partea superioară a coloanei. Vaporii necondensaţi în deflegmator ajung în refrigerentul de produs. Deflegmatorul are şi un efect de separare, condensînd o parte din vaporii produşilor grei, ceea ce echivalează cu un număr mic de talere. Fixarea unei anumite valori pentru raportul de reflux este foarte dificilă şi din această cauză deflegmatorul nu se foloseşte în practica de laborator. Pentru separarea unei substanţe cu temperatura de fierbere coborîtă, dintr-un amestec de reacţie, se poate folosi cu succes aşa-numitul *cap Hahn* (vezi fig. A.77), care funcţionează pe principiul deflegmatorului. Vasul A se umple

cu un lichid care are aceeaşi temperatură de fierbere ca substanţa care urmează să fie separată; de obicei se pune chiar substanţa respectivă.

2.3.4. Distilare cu vapori de apă

Presiunea de vapori a unui amestec format din doi componenţi miscibili se obţine din presiunile de vapori ale componenţilor, pe baza legii lui Raoult [A.48]. Această presiune se află, de obicei, între presiunile de vapori ale componenţilor puri şi temperatura de fierbere este cuprinsă, dacă nu se formează azeotrop, între cele două valori corespunzătoare substanţelor pure. Dacă substanţele sînt *nemiscibile*, presiunile de vapori nu se influenţează reciproc.

$$p_A = P_A \text{ }^{1)} \qquad p = P_A + P_B$$

$$p_B = P_B \qquad [A.78]$$

Presiunea totală p deasupra amestecului eterogen se compune din suma presiunilor de vapori a componenţilor şi este mai mare decît presiunea fiecăruia în parte, iar temperatura de fierbere a amestecului este mai coborîtă decît cea a componentului celui mai volatil. Compoziţia distilatului este independentă de cantităţile absolute a componenţilor, ea depinde numai de raportul celor două presiuni:

$$\frac{\text{nr. moli A}}{\text{nr. moli B}} = \frac{P_A}{P_B} \qquad [A.79]$$

Ecuaţia [A.79] este totuşi numai aproximativ valabilă, pentru că totala nemiscibilitate a două substanţe apare foarte rar. Cazul cel mai important în practică al unei asemenea distilări îl constituie *distilarea cu vapori de apă*. Substanţele insolubile în apă sînt distilate prin introducerea vaporilor de apă în amestec, reuşind să distile menajat chiar şi substanţe cu temperatura de fierbere mult peste 100°C.

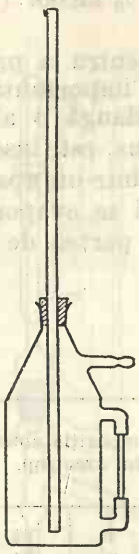
Distilarea cu vapori de apă se face într-o instalaţie ca în fig. A.53, înlocuind capilara cu un tub de introducere a aburilor în fundul balonului în care se găseşte substanţa. Înainte de a introduce vaporii de apă balonul se încălzeşte pînă aproape de fierbere, iar în timpul distilării, cu ajutorul unui bec de gaz, se întreţine temperatura din balon. Se evită astfel ca volumul lichidului să crească prea mult prin condensare.

Din cauza căldurii de condensare mari a apei, aparatul trebuie prevăzut cu un refrigerent foarte eficace. Distilarea se continuă pînă ce distilatul nu se mai separă în două faze. Sursa de vapori de apă poate să fie un balon rotund cu un tub gol sau un căzănel din cupru (fig. A.80).

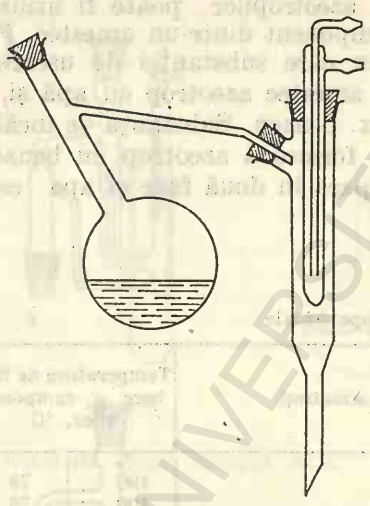
---

[1]) Simbolurile vezi [A.48]

Cantităţi mici de substanţă se pot distila cu vapori de apă, folosindu-se o instalaţie ca în fig. A.81. Insuflarea aburilor poate fi înlocuită pur şi simplu prin fierberea substanţei cu apă.

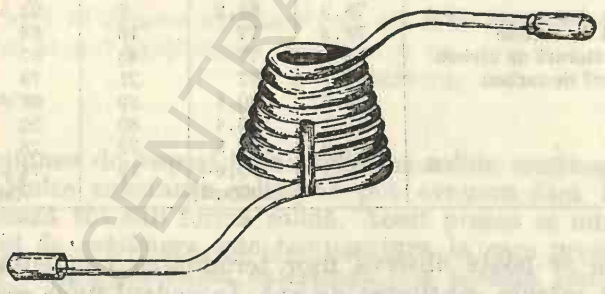


A.80. Cană cu aburi



A.81. Distilarea cu vapori de apă a unor cantităţi mici de substanţă

Substanţele care au tensiunea de vapori, în jurul temperaturii de 100°C, atît de mică încît nu pot fi antrenate cu aburi, pot fi distilate cu *aburi supraîncălziţi*. Dispozitivul din fig. A.82 se conectează între con-



A.82. Supraîncălzitor cu abur

ducta de aburi şi balon, şi se încălzeşte la flacăra unui bec de gaz la temperatura dorită.

2.3.5. Distilarea azeotropă

O serie de substanţe formează împreună amestecuri azeotrope (vezi tabelul A.83), adică la un anumit raport de amestecare au un maxim sau minim pentru temperatura de fierbere. Un amestec azeotrop nu poate

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

fi separat prin distilare, faza lichidă avînd totdeauna aceeaşi compoziţie cu faza de vapori (vezi şi A.2.3.3 şi fig. A.65). Amestecuri azeotrope cunoscute sînt de ex. soluţia de acid bromhidric (126°C, maximum pentru temperatura de fierbere) şi soluţia apoasă cu 96% alcool (78,15°C, minimum pentru temperatura de fierbere).

Formarea azeotropilor poate fi utilizată pentru a provoca antrenarea unui component dintr-un amestec. Foarte importantă este uscarea azeotropă, prin care substanţei de uscare se adaugă o altă substanţă, care formează amestec azeotrop cu apă şi, în plus, este insolubilă în apă (la rece), de ex. benzen. Substanţa se încălzeşte într-un aparat ca cel din fig. A.84, apa formează azeotrop cu benzenul şi se evaporă (p.f. 69°C); la răcire se separă în două faze şi apa cade în partea de jos a tubului separator.

Tabelul A.83

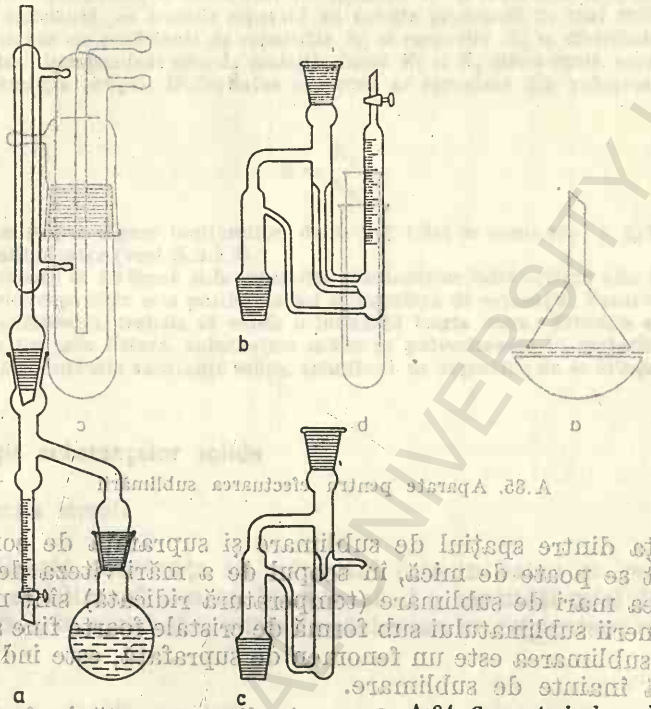
Amestecuri azeotrope uzuale

Amestec azeotrop	Temperatura de fierbere a componenţilor, °C		Compoziţia amestecului azeotrop, %		Temperatura de fierbere a azeotropului, °C
apă-etanol	100	78,3	4	96	78,15
apă-acetat de etil	100	78	9	91	70
apă-acid formic	100	100,7	23	77	107,3
apă-dioxan	100	101,3	20	80	87
apă-tetraclorură de carbon	100	77	4	96	66
apă-benzen	100	80,6	9	91	69,2
apă-toluen	100	110,6	20	80	84,1
etanol-acetat de etil	78,3	78	30	70	72
etanol-benzen	78,3	80,6	32	68	68,2
etanol-cloroform	78,3	61,2	7	93	59,4
etanol-tetraclorură de carbon	78,3	77	16	84	64,9
acetat de etil-tetraclorură de carbon	78	77	43	57	75
metanol-tetraclorură de carbon	64,7	77	21	79	55,7
metanol-benzen	64,7	80,6	39	61	48,3
cloroform-acetonă	61,2	56,4	80	20	64,7
toluen-acid acetic	110,6	118,5	72	28	105,4
etanol-benzen-apă	78,3	80,6+ 100(apă)	19	74+ 7(apă)	64,9

În felul acesta se poate observa uşor terminarea condensării apei şi se poate totodată măsura cantitatea de apă. În cadrul unor reacţii chimice, prin care ia naştere apă, se poate observa uşor avansarea reacţiei, echilibrul fiind deplasat în sensul dorit, prin faptul că tot timpul se elimină apă. Ca separator pentru apă se poate folosi suportul Thielepape (fig. A.88c) dacă se lucrează cu cantităţi mici.

„Antrenatori" buni pentru apă sînt: benzen, toluen, xilen, cloroform, tetraclorură de carbon. Dat fiind că ultimele două substanţe sînt mai grele decît apa, separatorul de apă se modifică (vezi fig. A.84b). Tubul gradat, înaintea încălzirii, se umplă prin aspirare cu agentul dorit. Dacă e vorba de separarea unei cantităţi mari de apă, se recomandă apa-

ratul din fig. A.84c, care permite scoaterea continuă a apei. Aparatul lucrează bine, numai dacă este fixat în poziție perfect verticală și dacă mai întîi se umple cu distilat (de ce?)



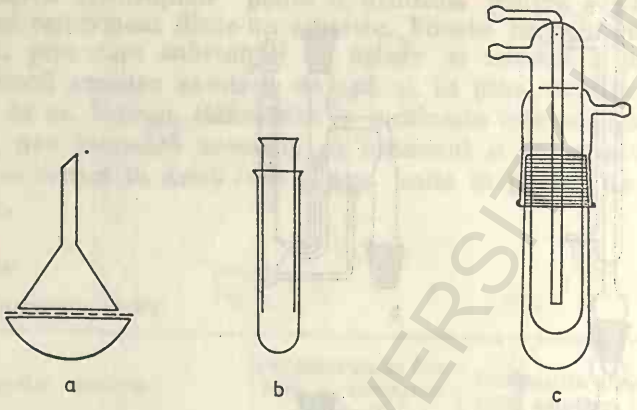
A.84. Separatori de apă.

2.4. Sublimare

Și presiunea de vapori a substanțelor solide crește cu ridicarea temperaturii. Multe substanțe solide se pot evapora fără topire și vaporii se condensează tot sub formă solidă. Acest proces se numește *sublimare*. *Punctul de sublimare* este temperatura la care presiunea de vapori a solidului atinge presiunea exterioară. La această temperatură evaporarea pornește și în interiorul cristalelor, provocînd spargerea lor și impurificarea sublimatului. Din acest motiv sublimarea se face sub punctul de sublimare, astfel presiunea de vapori este mai mică decît presiunea exterioară. Efectul de separare la substanțele cu diferențe mici dintre presiunile de vapori este relativ scăzut.

O instalație simplă de sublimare constă dintr-o capsulă de porțelan cu o pîlnie deasupra (fig. A.85a). Pîlnia trebuie să aibă diametrul mai mic decît capsula; tija se astupă cu vată. Ca sublimatul să nu ajungă înapoi în capsulă, aceasta se acoperă cu hîrtie de filtru, găurită din loc în loc. Pentru cantități mici de substanță se folosește aranjamentul arătat în fig. A.85b. Dacă sublimarea nu are loc sau merge foarte încet la pre-

siunea atmosferică, operaţia se face la vid. Un aparat care poate să fie folosit în acest caz este schiţat în fig. A.85c. Desfacerea şlifului se face cu precauţie, fără trepidaţii, ca să nu cadă cristalele de sublimat (se încălzeşte şliful !).



A.85. Aparate pentru efectuarea sublimării

Distanţa dintre spaţiul de sublimare şi suprafaţa de condensare se alege pe cît se poate de mică, în scopul de a mări viteza de sublimare. Vitezele prea mari de sublimare (temperatură ridicată) sînt nedorite din cauza depunerii sublimatului sub formă de cristale foarte fine şi mai puţin pure. Cum sublimarea este un fenomen de suprafaţă, este indicată pulverizarea fină înainte de sublimare.

Avantajul sublimării faţă de recristalizare constă în faptul că produsul este adesea mai pur, iar sublimarea cantităţilor foarte mici de substanţe se poate face fără greutate.

2.5. Extracţie, repartiţie şi cromatografia de repartiţie

Prin extracţie se înţelege trecerea unei substanţe dintr-o fază în care se găseşte dizolvată sau ca suspensie, într-o altă fază *lichidă*. Această trecere este posibilă, fiindcă substanţa se repartizează diferenţiat în cele două faze[1]).

Repartiţia unei substanţe dizolvate în două faze lichide este descrisă de *legea de distribuţie a lui Nernst:*

$$\frac{c_A}{c_B} = K \qquad [A.86]$$

[1]) Noţiunea de „repartiţie" nu este prea clară în literatura de specialitate. Aici se va înţelege distribuţia unei substanţe între două faze lichide.

Aşadar, raportul concentraţiilor la echilibru a substanţei în cele două faze lichide (A şi B) nemiscibile este o constantă la o temperatură dată (K — coeficient de repartiţie). Sub forma dată mai sus, legea este valabilă numai la concentraţii foarte mici (comportare ideală) şi cînd substanţa dizolvată în ambele faze formează asocieri identice.

Extracţia substanţei este foarte posibilă, atunci cînd într-una din faze este cu mult mai solubilă decît în cealaltă, adică K diferă mult de valoarea 1. În cazul cînd $K < 100$[1]), o extracţie simplă nu este suficientă, ea trebuie repetată cu soluţie proaspătă de mai multe ori.

Două substanţe cu coeficienţi de repartiţie K_1 şi respectiv K_2 se distribuie în cele două faze, în cazul ideal, independent una de cealaltă. Dacă K_1 şi K_2 diferă mult, separarea se poate face printr-o extracţie simplă. Dificultatea separării se apreciază din valoarea factorului de separare [2]):

$$\beta = \frac{K_1}{K_2} \qquad [A.87]$$

Substanţele se pot separa mulţumitor, dacă $\beta \gtrsim 100$; în cazul cînd $\beta \lesssim 100$, se foloseşte un procedeu multiplicativ (vezi A.2.5.3).

Situaţii similare se întîlnesc şi la repartiţia substanţelor între oricare alte faze. Schimbul de materie în orice repartiţie este posibil numai la interfaţa de separaţie. Pentru a mări viteza de stabilire a echilibrului, trebuie să existe o interfaţă foarte mare; lichidele se agită sau se împrăştie foarte fin prin fritare, substanţele solide se pulverizează. În majoritatea cazurilor, în special cînd sînt implicate substanţe solide, echilibrul de repartiţie nu se atinge în totalitate.

2.5.1. Extracţia substanţelor solide

2.5.1.1. Extracţia simplă

Se încălzeşte substanţa cu solventul într-un balon cu refrigerent de reflux, apoi se filtrează sau se decantează. La cantităţi mici de substanţă operaţia se face în eprubete cu tub de răcire sau un refrigerent ca în fig. A.3.

2.5.1.2. Extracţia simplă repetată

De multe ori este nevoie să se repete operaţia descrisă şi atunci se folosesc aparate automatizate. Un asemenea aparat constă dintr-un balon, alonjă de extracţie şi refrigerent de reflux. Solventul din balon se evaporă încet, iar condensatul picură într-un tub în care se găseşte substanţa pentru extracţie, după care curge înapoi în balon. În felul acesta solventul se concentrează în substanţa extrasă.

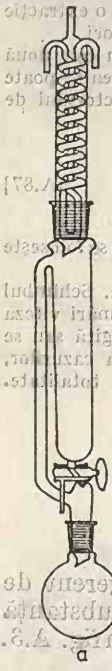
Alonja de tip Thielepape (fig. A.88a) lucrează în flux continuu, solventul condensat încă fierbinte străbate tubul cu substanţa solidă şi ajunge înapoi în balon[3]). După terminarea extracţiei, solventul în exces se poate distila (închizînd robinetul) şi capta în dispozitivul lateral.

Alonja de Thielepape cu diferite anexe (fig. A.88c, d, e vezi şi A.2.3.5) se poate folosi în multe scopuri, cum ar fi percolare cu solvenţi uşori sau grei şi determinarea apei azeotrope.

Extractorul Soxhlet (fig. A.89) se deosebeşte de extractorul Thielepape, prin tubul lateral de sifonare, care permite reintroducerea solventu-

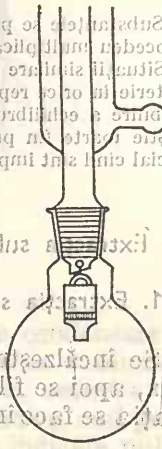
[1]) Dacă în [A. 86] c_A este concentraţia substanţei în agentul de extracţie.
[2]) $\beta \geq 1$; adică se împarte coeficientul de distribuţie mai mare cu cel mic.
[3]) Extractorul Soxhlet (fig. A.89) lucrează discontinuu.

lui în balon numai după ce acesta a atins un anumit nivel în tubul de extracţie. Substanţa ce se supune extracţiei trebuie să aibă densitate mai mare decît solventul.



A.88. Alonjă Thielepape (a) cu diferite piese anexe (b pînă la e)

A.89. Extractorul Soxhlet



A.90. Semimicroextracţie

Pentru semimicroextracţii şi în cazul folosirii solvenţilor cu punct de fierbere ridicat, se foloseşte în loc de tub de extracţie, o frită de sticlă (fig. A.90), fixată de refrigerent, în calea condensatului.

2.5.2. Extracţia lichidelor

Extracţia substanţelor din soluţii este o operaţie de bază a practicii laboratoarelor de chimie organică. Extracţia discontinuă poartă denumirea de „scuturare", iar cea continuă, de „perforare".

2.5.2.1. Extracţia discontinuă a soluţiilor şi suspensiilor

Soluţia apoasă sau, mai rar, suspensia, se introduce în pîlnia de separare (fig. A.91) împreună cu 1/5-a pînă 1/3-a parte (volume) solvent de extracţie. Dacă solventul este inflamabil, toate flăcările se închid. Pîlnia se umple pînă la 2/3 din volumul ei total. Se închide cu un dop şi

se scutură cu atenție, ținînd cu palma dopul și cepul robinetului, apoi se întoarce cu dopul în sus și se scoate dopul pentru evacuarea vaporilor ce au creat o ușoară suprapresiune. Operația se repetă pînă cînd atmosfera

A.91. Pîlnie de separare

din balon se saturează cu vapori de solvent și nu se mai creează supra-presiune. După aceasta se scutură puternic timp de 1—2 minute.

Dacă se lucrează cu acizi, baze tari sau alte substanțe agresive, purtarea ochelarilor de protecție este obligatorie.

Lăsînd în repaus, fazele se separă și faza de jos se scoate prin deschiderea robinetului pîlniei, iar faza de sus de toarnă prin deschiderea superioară. În cazul cînd nu se știe care este faza apoasă, se scoate o picătură și se încearcă într-un pahar cu apă. Sistemele care au tendința de a forma suspensie nu se scutură ci se pendulează încet. Emulsia se poate distruge cu substanțe antispumante sau alcool amilic, iar faza apoasă, cu sare de bucătărie, eventual se filtrează întreaga soluție. Cel mai sigur este însă, dacă se lasă timp mai îndelungat în repaus.

Solvenții de extracție mai frecvent utilizați sînt:

— *mai ușori ca apa*: dietileter (punct de fierbere coborît, inflamabil, tendință de formare a peroxizilor explozibili, solubil în apă cca 81%), benzen (inflamabil, otrăvitor, necesită nișă!);

— *mai grei ca apa*: clorură de metilen (temperatura de fierbere joasă, 41°C), cloroform, tetraclorură de carbon (neinflamabil).

La o singură scuturare (contactare), în cel mai bun caz, în solvent va trece o cantitate de substanță extrasă calculabilă pe baza legii de distribuție Nernst. Din aceste motive operația se repetă de 3—4 ori în cazul substanțelor insolubile în apă și de un număr mare de ori, în cazul celor solubile în apă. În acest ultim caz se recomandă o extragere continuă (de ex. perforare).

Este mai avantajoasă efectuarea extracției de mai multe ori cu mici cantități de solvent, în loc de a utiliza o singură dată o cantitate mai

mare. Controlul extracției se face prin evaporarea solventului, pe o sticlă de ceas, dintr-o cantitate mică de extract sau în cazul substanțelor colorate, pur și simplu prin urmărirea culorii extractului (dacă culoarea nu se mai schimbă, extracția poate fi considerată terminată).

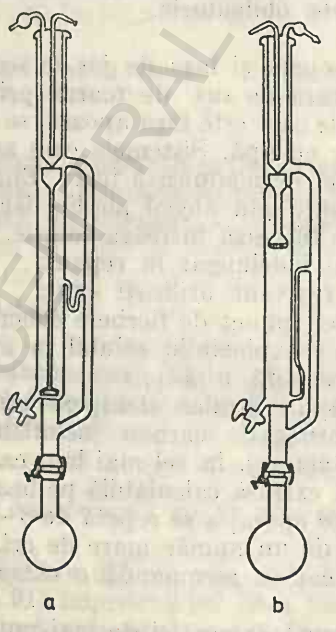
Soluția obținută trebuie purificată de o serie de substanțe străine, solubile, de exemplu, acizi, baze etc. Pentru aceasta se agită cu soluții diluate de baze (carbonat sau bicarbonat de sodiu) sau acizi, apoi de mai multe ori cu apă.

Se are în vedere faptul că prin spălare cu soluții de carbonați alcalini în pîlnie se formează dioxid de carbon ce creează adesea suprapresiune și trebuie din cînd în cînd scos dopul.

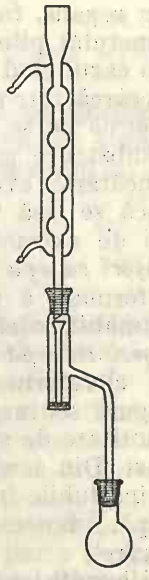
În final, soluția cu extractul se usucă în modul cunoscut (vezi A.1.10.2.).

2.5.2.2. Perforare

Cu ajutorul perforatoarelor (fig. A.92 și A.93) se extrag lichidele cu foarte mici cantități de solvent. Solventul se evaporă în mod continuu dintr-un balon, se condensează într-un refrigerent de reflux, trece sub formă de picături fine prin soluția de extras și printr-un preaplin se reîntoarce în balon. Cu aceste aparate se pot extrage chiar și substanțele cu coeficient de repartiție foarte mici ($K < 1{,}5$).



A.92. Perforator : a) pentru solvent ușor ; b) pentru solvent greu



A.93. Semimicroperforator de tip Kutscher-Steudel

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

La umplerea extractorului se ţine cont de faptul că lichidele se dilată la încălzire. Astfel, cînd se face extracţie cu solvenţi uşori, vasul nu se umple cu lichidul de extras pînă la preaplin (fig. A.92a şi A.93); cînd se lucrează cu solvenţi grei (fig. A.92b), se adaugă mai întîi puţin solvent, apoi substanţa de extras (de ce?).

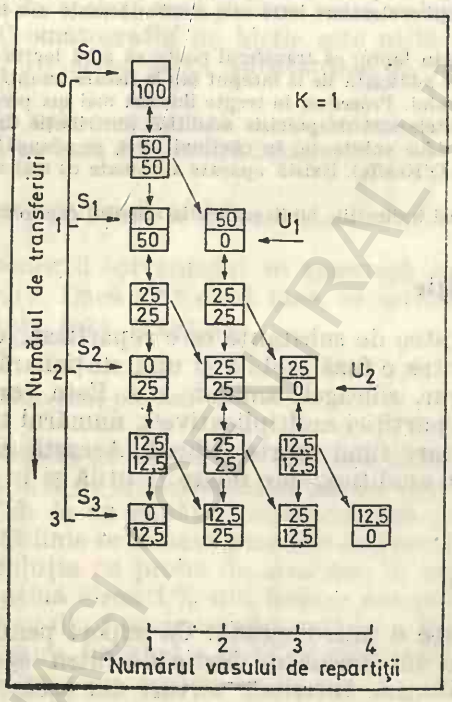
În extracţia semimicrocantităţilor se foloseşte alonja Thielepape cu o anexă corespunzătoare (vezi fig. A.88c, d). Afară de aceasta, se poate folosi şi un aparat ca în fig. A.92, dar într-o execuţie mai mică (fig. A.93).

2.5.3. Repartiţia multiplicativă

La repartiţia multiplicativă este vorba de o extracţie în mai multe trepte, unde cele două faze lichide circulă în contracurent şi tot timpul se stabileşte un nou echilibru. Se aplică la separarea amestecurilor de lichide cu factor de separare puţin diferit de unu.

Legătura dintre extracţie şi extracţie (repartiţie) multiplicativă este asemănătoare cu cea dintre distilarea simplă şi fracţionată. Noţiunea de taler de separare are acelaşi sens ca şi la distilare.

Comportarea substanţelor la repartiţia multiplicativă se poate deduce din fig. A.94. În primul vas de separare (de exemplu, pîlnie de separare), 100 părţi din substanţă se găsesc



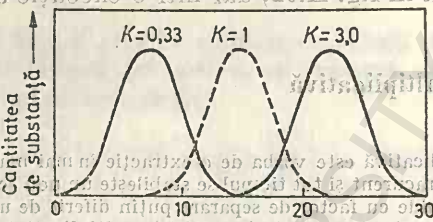
A.94. Repartiţia multiplicativă

dizolvate în faza inferioară şi se adaugă acelaşi volum de solvent (faza superioară, S_0). Se agită (săgeţile duble) pînă la stabilirea echilibrului. Pentru $K = 1$ în ambele faze vor fi 50—50 părţi substanţă. Faza superioară se introduce în cel de al doilea vas de repartiţie, unde vine în contact cu fază inferioară proaspătă (U_1), iar faza inferioară cu faza superioară proaspătă (S_1). Acest proces este primul transfer. După ce echilibrul s-a atins din nou, urmează transferul

următor și așa mai departe. După trei transferări, în vasele 1 și 4 se găsesc 12,5 părți substanță, iar în 2 și 3 — 37,5 părți. Maximul repartiției se găsește deci în vasele din mijloc. Pentru un număr mare de vase de repartiție, curba de distribuție va avea forma unui clopot (vezi curba cu linii întrerupte din fig. A.95).

Dacă coeficientul de repartiție a unei substanțe diferă de 1, maximul curbei se deplasează spre elementele de separare cu număr de ordine mai mare sau mai mic. Pentru $K = 3$ și $K = 0{,}33$, curbele sînt reprezentate în fig. A.95.

Rezultatele reprezentate prin cele două curbe se obțin și atunci cînd în amestecul de pornire există ambele substanțe ($K = 3$ și $K = 0{,}33$) și în urma repartiției diferite ele vor fi sepa-



A.95. Repartiția în cazul unor coeficienți de repartiție diferiți

rate (fracționate). Rezultatul repartiției se poate ușor prevedea, cu destulă precizie, prin calcul, dacă nu există asociații și interacții moleculare între cele două substanțe sau între moleculele de solvent și substanță.

Procedeele practice se deosebesc prin faptul că transferul poate să aibă loc în mod continuu sau în trepte, substanța poate să fie adăugată de la început sau la fiecare treaptă de repartiție, la începutul sau la mijlocul aparatului. Procedeul în trepte ilustrat mai sus permite atingerea echilibrului la fiecare pas, rezultatele sînt de precizie analitică (distribuție Craig). Distribuția cea mai eficientă se realizează dacă substanța, în porțiuni mici, se adaugă la fiecare treaptă, în vasele din mijloc (distribuție O'Keeffe). Există aparate automate cu mai multe sute de trepte (elemente) de repartiție.

Pentru aprofundarea problemei vezi indicațiile bibliografice la sfîrșitul capitolului.

2.5.4. Cromatografie de repartiție

În acest procedeu, un amestec de substanțe este repartizat, conform schemei arătate mai înainte, între o fază mobilă și una staționară, fixată pe suporți ca celuloză, kieselgur, silicagel, amidon etc. Este vorba deci de o aplicație mai specială a repartiției multiplicative[1]), numărul treptelor de separare și efectul de separare fiind foarte ridicat. Această cromatografie este o metodă mai mult analitică, dar poate fi utilă și în scopuri preparative.

2.5.4.1. Cromatografia pe hîrtie

Cromatografia pe hîrtie este o micrometodă. Ca suport pentru faza staționară se folosește celuloza sub formă de hîrtie de filtru specială [2]), de puritate mare și foarte uniformă. Diferitele sorturi din această hîrtie

[1]) Pe lîngă procesul de distribuție, un rol important îl joacă proprietățile suportului, adsorbția etc.

[2]) Cîteva firme care produc hîrtie pentru cromatografie: în RDG, VEB Spezialpapierfabrik Niederschlag/Erzgeb.; în RFG, Schleicher & Schüll, Dassel, Krs. Einbeck; în Anglia, Reeve & Angel Ltd., London.

se deosebesc între ele prin grosime și capacitate de absorbție. Ca fază staționară, în majoritatea cazurilor, se folosește apa prezentă între fibrele de celuloză. Se poate folosi și altă fază staționară, de exemplu, ulei siliconic, ulei de parafină etc. Substanța de studiat se pune într-un anumit punct pe hîrtie (punct de pornire). Separarea are loc prin deplasarea fazei mobile (developare). Cromatografia pe hîrtie se face într-un spațiu închis, a cărui atmosferă este saturată cu vaporii tuturor componenților fazei mobile. Principalele metode de developare sînt enumerate în tabelul A.97. Poziția concentrației maxime a petelor de substanță (spoturi) la sfîrșitul developării se definește prin valoarea R_F („raportul fronturilor"):

$$R_F = \frac{\text{Distanța dintre punctul de pornire și pată (mijloc)}}{\text{Distanța dintre punctul de pornire și frontul solventului}} \qquad [A.96]$$

Valoarea R_F este o mărime caracteristică pentru fiecare substanță și se găsește în tabele. Ea depinde foarte mult de solventul folosit, de calitatea hîrtiei și de temperatură, din care cauză este greu reproductibilă. Pentru identificarea substanțelor necunoscute se folosește o probă martor. Dacă se deosebește valoarea R_F pentru substanța cunoscută, se face corecție în același sens pentru toate valorile R_F.

Cromatografia pe hîrtie este utilă și în controlul purității substanțelor. În acest scop, substanțele se încearcă cu cel puțin doi solvenți diferiți.

În cele ce urmează se va descrie cromatografia ascendentă pe hîrtie avînd ca fază staționară apa.

Prepararea fazei mobile

Componenții solventului se amestecă în raportul dorit, într-o pîlnie de separare. Dacă sînt două faze, se saturează reciproc prin scuturare și se folosește faza organică.

Introducerea probei

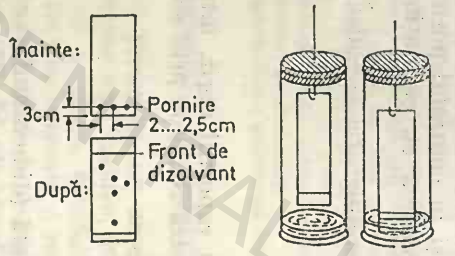
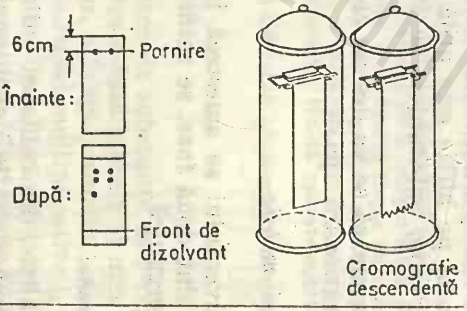
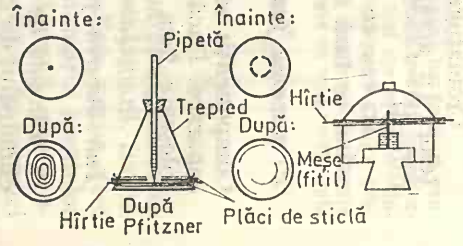
Pe o bandă de hîrtie, din calitatea indicată (dimensiunile se iau potrivit cilindrului de cromatografie, dar nu mai lungă de 30—35 cm), se măsoară 3 cm de la un capăt și se marchează printr-o linie trasă cu creionul. Pe această linie se fixează punctele de pornire la o distanță de 2—2,5 cm între ele. Soluția cu proba de analizat, în apă sau un solvent volatil, trebuie să conțină circa 1% din fiecare component. Se iau circa 2 mm^3 soluție (~20 μg din fiecare component) cu o pipetă specială și se pun pe punctul de pornire, formînd o pată cu diametrul de circa 1 cm, după care se lasă să se evapore solventul.

Developare

Faza mobilă se introduce în cilindru (circa 2 cm înălțime), se introduce și hîrtia agățată de un suport, în așa fel încît să nu atingă nici pereții cilin-

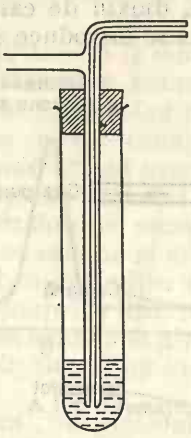
Tabelul A.97

Cromatografia pe hîrtie

Metoda	Hîrtia înainte și după developare	Aparatură	Avantaje	Dezavantaje
ascendentă Hîrtia atîrnă cu partea de jos în faza mobilă, care se ridică în sus prin forță capilară			aparatură simplă; estimare cantitativă posibilă	gravitatea acționează în sens invers forțelor capilare, viteza de avansare a frontului scade foarte mult după circa 20 cm înălțime; utilizabil la substanțe cu valori R_F foarte diferite
descendentă Partea superioară a hîrtiei se introduce în faza mobilă, coborîrea fazei mobile fiind asigurată și de gravitație			trecerea rapidă a fazei mobile; fără delimitarea frontului solventului; separare și în cazul substanțelor cu R_F asemănătoare. Estimare calitativă posibilă	aparatură mai complicată decît la metoda ascendentă
radial-orizontală Faza mobilă se introduce continuu în mijlocul unei hîrtii circulare			metodă rapidă; fronturile sînt înguste, bine conturate; efect de separare superior celorlalte	numai estimare cantitativă; folosirea unei substanțe martor posibilă numai în varianta „sector", adică la împărțirea hîrtiei în sectoare (vezi coloana 2)

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

drului nici lichidul, şi se lasă acoperit peste noapte. După aceasta, dacă se poate fără să se descopere cilindrul, se introduce hîrtia în lichid (circa 0,5 cm, vezi şi figura din tabelul A.97). După ce lichidul a urcat la 20—



A.98. Pulverizator

25 cm înălţime, se scoate hîrtia, se marchează frontul solventului, lăsînd apoi la uscat.

Evaluarea cromatogramei

Petele se urmăresc după culoare sau prin fluorescenţă în raze UV. Dacă este nevoie, se pulverizează un reactiv specific, cu care substanţele din probă dau produşi coloraţi. Pulverizatorul care poate să fie folosit în acest scop este redat în fig. A.98.

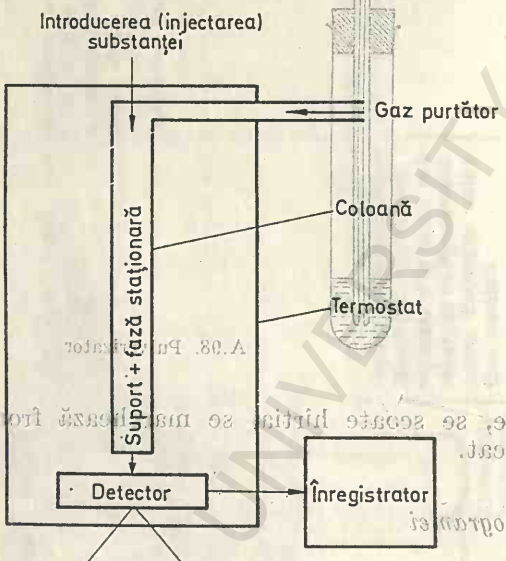
2.5.4.2. Cromatografia de repartiţie în coloane

Suportul (kieselgur, silicagel, praf de celuloză) impregnat cu faza staţionară se introduce într-o coloană, amestecul se dizolvă în faza mobilă, se aduce la capătul superior al coloanei şi după infiltrare se spală în continuare cu fază mobilă pînă ce componentele apar ca zone separate, sau pînă ce substanţele sînt conţinute în solventul ce picură la baza coloanei. În acest ultim caz se face o identificare ulterioară (raportul substanţă/suport = 1 : 1000 — 1 : 3000).

2.5.4.3. Cromatografia de gaze

Cromatografia de gaze este un procedeu de separare modern şi foarte eficient, amestecul de substanţe repartizîndu-se între faza staţionară lichidă şi un gaz inert ca fază mobilă. Transportul materialului este asigurat de fluxul de gaz (*cromatografie de repartiţie gaz-lichid*). Procedeul este limitat la substanţe care nu se descompun prin evaporarea sau dau produşi de descompunere stabili. Metoda de lucru este redată în fig. A.99.

În coloanele de separare (diametru 4—6 mm) se găsește materialul de suport îmbibat cu faza staționară. Se utilizează și coloane cu diametre foarte mici (coloane capilare, diametru ~0,25 mm), la care umplutura constă numai din fază staționară. Coloana este străbătută de gazul purtător (hidrogen, heliu, azot, argon, dioxid de carbon), la un gradient de presiune constant. La capul coloanei se introduce substanța de separat,



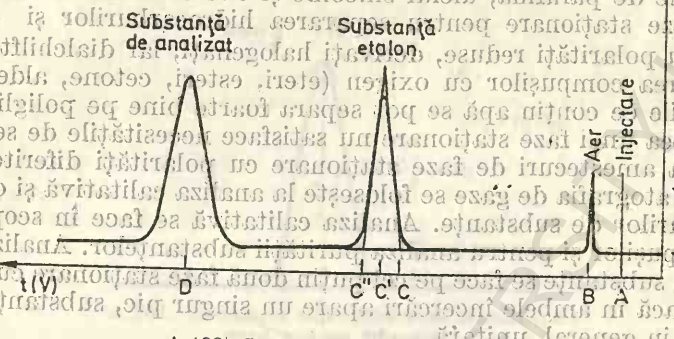
A.99. Reprezentarea schematică a modului de lucru a unui cromatograf de gaze

care este preluată de gaz și de-a lungul coloanei componenții se distribuie între cele două faze, în funcție de coeficienții lor de repartiție. Substanțele separate de-a lungul coloanei sînt detectate și înregistrate la ieșirea din coloană. Temperatura de lucru la cromatografia de gaze este 0—400°C, în funcție de problema ce trebuie „rezolvată". Temperatura se menține constantă cu ajutorul unui termostat.

Ca faze staționare, se folosesc lichide organice cu presiune de vapori scăzută (< 1 tor la temperatura de lucru), de exemplu, ulei de parafină, ulei siliconic, tricrezilfosfat, dialchilftalat, poliglicoli, poliesteri etc. Materialul de suport trebuie să aibă suprafață mare, fără proprietăți adsorbtive, de exemplu, kieselgur, argile speciale etc. Aceste materiale asigură o bună distribuție pentru faza staționară, fără să influențeze echilibrul gaz-lichid.

Detectarea componenților separați în faza gazoasă se face pe baza proprietăților fizice ale acestora. Des utilizată este măsurarea conductibilității termice (detector de conductibilitate termică, catarometru), iar la arderea sau ionizarea gazelor, măsurarea curentului de ionizare

(detector cu ionizare în flacără, detector cu captare de electroni). Semnalele detectorului sînt înregistrate cu ajutorul unui înregistrator de compensaţie foarte sensibil, obţinînd cromatograme de gaz (fig. A.100).



A.100. Cromatogramă de gaz (schematic)

Substanţele separate apar în cromatograme sub formă de picuri, suprafaţa picurilor fiind proporţională cu cantitatea de substanţă eluată. *Timpul de retenţie*, t_R, este intervalul de timp de la apariţia picului pentru aer, pînă la apariţia picului corespunzător substanţei ($\overline{BC'}$, respectiv $\overline{BD}$). La un debit constant de gaz, timpul de retenţie corespunde unui volum ce se numeşte *volum de retenţie*, V_R. Volumul, respectiv timpul de retenţie sînt mărimi caracteristice unei substanţe, ca şi valorile R_F (vezi [A. 96]). În practică se folosesc *retenţii relative*, ce se obţin cu ajutorul unor standarde ce se introduc odată cu substanţa :

$$R_{rel} = \frac{\overline{BD}}{\overline{BC}} \qquad [A.101]$$

Prin analogie cu distilarea, efectul de separare a unei coloane se poate caracteriza prin numărul de talere teoretice, n (vezi A.2.3.3.1.), care creşte cu lungimea coloanei. Numărul n depinde încă de o serie de alţi parametri ca, natura şi cantitatea fazei staţionare, temperatura coloanei, debitul de gaz, precum şi de natura şi presiunea gazului purtător. În condiţii identice de experiment se poate scrie :

$$n = 16 \left(\frac{t_R}{\overline{CC''}} \right)^2 \qquad [A.102]$$

Cu aparatele uzuale, avînd coloane de circa 2 m, se pot atinge efecte de separare corespunzătoare la 2000 talere teoretice; folosind coloane capilare, cu lungime de 30 m, efectul de separare se măreşte cu 10—20 ori. Aparatele speciale pot atinge efecte echivalente cu 500 000 talere teoretice.

Separarea depinde foarte mult de alegerea justă a fazei staţionare. Ca reguli generale se pot nota : substanţele nepolare pe o fază staţionară

nepolară se vor separa în ordinea temperaturilor de fierbere; amestecurile polare trec mai rapid prin coloane cu fază staționară nepolară, decît substanțele nepolare; cu creșterea polarității fazei staționare, componenții polari sînt reținuți mai puternic decît substanțele nepolare, avînd aceeași temperatură de fierbere.

Cerurile de parafină, uleiul siliconic și tricrezilfosfatul sînt recomandate ca faze staționare pentru separarea hidrocarburilor și derivaților acestora cu polarități reduse, derivați halogenați, iar dialchilftalații pentru separarea compușilor cu oxigen (eteri, esteri, cetone, aldehide ș.a.). Amestecurile ce conțin apă se pot separa foarte bine pe poliglicoli. Dacă selectivitatea unei faze staționare nu satisface necesitățile de separare, se apelează la amestecuri de faze staționare cu polarități diferite.

Cromatografia de gaze se folosește la analiza calitativă și cantitativă a amestecurilor de substanțe. Analiza calitativă se face în scopul identificării compușilor și pentru analiza purității substanțelor. Analiza de puritate a unei substanțe se face pe cel puțin două faze staționare cu polarități diferite. Dacă în ambele încercări apare un singur pic, substanța se poate considera, în general, unitară.

În încercările de identificare a substanțelor, mai întîi se determină retențiile relative, folosind ca substanțe standard normal pentan sau o altă hidrocarbură normală. Compararea valorilor relative determinate cu datele tabelate poate da o primă indicație asupra identității substanțelor. Pentru siguranță, determinarea se repetă cu o fază staționară cu polaritate diferită. Introducînd în amestec un etalon din substanța de identificat, siguranța rezultatului analizei se mărește. O variantă modernă a cromatografiei de gaz analitice constă în cuplarea cromatografului cu un spectrometru de masă, care identifică cu precizie produșii separați de cromatograf.

În analiza cantitativă, într-o primă aproximație, se compară suprafețele picurilor din cromatogramă.

Fiind îndeplinite condițiile:
a) numărul picurilor din cromatogramă corespunde numărului componenților din probă;
b) detectorul lucrează liniar pe un domeniu larg de concentrație a componenților;
c) amestecul este compus din substanțe înrudite din punct de vedere chimic,
se poate scrie următoarea relație:

$$m_i = \frac{100\, F_i}{\sum_i^n F_i} \qquad [A.103]$$

unde: m_i — procentul de masă al unei componente;
F_i — suprafața picului.

Suprafața picurilor, cel mai simplu, se determină după „metoda triunghiului", în care picul se echivalează cu un triunghi isoscel a cărui arie se află înmulțind înălțimea h_i cu lățimea la jumătatea înălțimii b_H (fig. A.106). Afară de această metodă aproximativă, suprafața se poate număra, decupa și cîntări, sau integra mecanic sau electronic.

Determinarea concentrației absolute a componenților se face prin etalonare externă (curbe de etalonare) sau folosind standarde interne. În acest ultim caz, amestecului de analizat i se adaugă o cantitate cunoscută dintr-o substanță standard[1]). Din raportul suprafețelor de

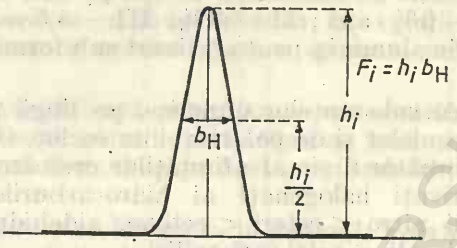
[1]) Aceste substanțe trebuie să fie asemănătoare cu substanțele de analizat, să aibă timpi de retenție asemănători, dar picurile să nu se suprapună cu proba.

pic se determină concentrația, în procente, cu următoarea formulă :

$$m_1 = \frac{M_1}{M_{St} + M_1} \frac{100 F_1}{F_{St}} \qquad [A.104]$$

unde M_{St} este cantitatea de substanță standard. La analiza cantitativă a substanțelor cu structură foarte diferită se face o corecție de suprafață (f_1), pentru compensarea semnalului specific dat de detector :

$$F_{1(cor)} = F_1 f_1 \qquad [A.105]$$



A.106. Calcularea suprafeței unui semnal (pic) după metoda triunghiului

Factorul de corecție f_1 se află din analiza amestecurilor cunoscute, avînd ca referință, de exemplu, benzenul, pentru care se consideră $f_1 = 1$:

$$f_1 = \frac{m_1 F_{St}}{m_{St} F_1} \qquad [A.107]$$

Cromatografia de gaze se folosește din ce în ce mai mult și în scopuri preparative, datorită selectivității ridicate. Cu ajutorul trapelor răcite, amplasate la capătul coloanei, se captează substanțele ce se utilizează apoi în continuare la analiza elementară, spectroscopie, testări biologice etc.

Superioritatea cromatografiei de gaze față de alte metode de separare constă în eficiența, rapiditatea și economicitatea cu care se rezolvă problemele analitice și preparative. Cantitățile de substanțe necesare analizelor sînt minime (0,5—30 mg, la coloanele cu umplutură, și cîteva micrograme, la coloanele capilare). Analiza calitativă și cantitativă se pot face în același timp.

2.6. Adsorbția și cromatografia de adsorbție

Prin adsorbție se înțelege acumularea unei substanțe pe suprafața unei alte substanțe solide [1]). Afinitatea diferențiată a unor substanțe solide față de combinațiile organice se folosește în chimia organică, la separarea amestecurilor de substanțe. Substanța solidă care adsoarbe se numește adsorbant, iar substanța organică ce se adsoarbe se numește adsorbat. Se deosebesc *adsorbanți polari* și *nepolari* :

— adsorbanți nepolari : cărbune activ, anumite rășini organice (de exemplu, wofatit EW);

— adsorbanți polari : oxid de fier (Fe_2O_3), oxid de aluminiu, silicagel, hidrați de carbon (amidon, zahăr, celuloză).

[1]) Amănunte despre principiul de bază al adsorbției în manualele de Chimie fizică.

Eficiența lor scade în ordinea arătată.

Importanță deosebită au adsorbanții polari. Afinitatea lor față de un anumit adsorbat crește cu accentuarea caracterului polar. Din aceste motive, apa se adsoarbe foarte puternic și suprafața activă disponibilă pentru alți adsorbați mai puțin polari depinde de gradul de acoperire a suprafeței cu molecule de apă. În cazul oxidului de aluminiu — substanța cea mai des folosită ca adsorbant — se stabilesc 5 trepte convenționale de activitate, în funcție de cantitatea de apă pe care o conține: I (forma cea mai activă) — 0% apă; II — 3%; III — 4,5 — 6%; IV — 9,5%; V — 13%. Oxidul de aluminiu poate fi livrat sub formă neutră, acidă sau bazică.

Adsorbabilitatea substanțelor organice, pe lîngă polaritate, depinde și de mărimea moleculelor și de polarizabilitatea lor. Clasele de substanțe se pot aranja în următorul șir al afinităților crescătoare față de adsorbanții polari: derivați halogenați ai hidrocarburilor < eteri < amine terțiare, combinații nitro < esteri < cetone, aldehide < amine primare < amide acide < alcooli < acizi carboxilici.

Aceleași considerații sînt valabile și pentru solvenți, adică o substanță organică se adsoarbe mai puternic dintr-un solvent nepolar, decît dintr-unul polar; substanța adsorbită poate fi dislocuită de către molecule de solvent, dacă acestea au afinitate mai mare față de adsorbant decît de substanță. Solvenții, după capacitatea lor de a elua (dizolva) o substanță adsorbită pe un solid, formează *seria „eluotropă"* (tabelul A. 108).

Tabelul A.108

Seria eluotropă (după TRAPPE)

Eter de petrol	Cloroform	*n*-Butanol
Ciclohexan	Dietileter	Etanol
Sulfură de carbon	Tetrahidrofuran	Metanol
Tetraclorură de carbon	Ester acetic	Apă
Dicloretilenă	Acetonă	Acid acetic glacial
Benzen	Metiletilcetonă	Piridină

În cazul cărbunelui activ, care este un adsorbant nepolar, situația este inversă. Trebuie avut în vedere faptul că adsorbția moleculelor înseamnă polarizarea lor și deci o creștere a sensibilității față de agenții oxidanți, umiditate, aer, lumină etc.

2.6.1. Decolorarea soluțiilor

Prin decolorarea soluțiilor se urmărește înlăturarea unor produși nedoriți, colorați (de obicei compuși moleculari superiori), care îngreunează cristalizarea produșilor principali. Aceste substanțe prezintă adesea proprietăți fizice și chimice deosebite față de produsul principal, ceea ce permite înlăturarea lor prin adăugarea unor adsorbanți adecvați. Substanța adsorbită se aruncă împreună cu adsorbantul.

Pentru evitarea pierderilor în produs principal, se lucrează cu cantități mici de adsorbant. Soluțiile cu solvenți polari se decolorează cu cărbune activ, iar solvenții nepolari (hexan pînă la cloroform, vezi tab. A. 108) cu oxid de aluminiu. Wofatitul EW poate fi utilizat numai la soluții apoase.

Procedeul de amestecare constă în introducerea adsorbantului (de exemplu, cărbune activ) în soluția rece și agitarea sau fierberea pînă la decolorarea ei.

Atenție la introducerea cărbunelui activ în soluții fierbinți! Prin desorbția instantanee a aerului apare o spumare puternică!

Adsorbantul se îndepărtează prin filtrare sau centrifugare; dacă este nevoie, operația de decolorare se repetă. Cînd se folosește cărbune activ, substanțele sensibile pot fi oxidate prin oxigenul adsorbit pe cărbune (în special la cald).

În *procedeul de filtrare* se folosește, în general, wofatit EW și oxid de aluminiu. În acest caz soluția de decolorat se introduce într-o coloană cu adsorbant sau se filtrează într-o pîlnie Büchner sau creuzet filtrant cu umplutură de adsorbant. Adsorbantul incolor epuizat se recunoaște prin migrarea zonei colorate.

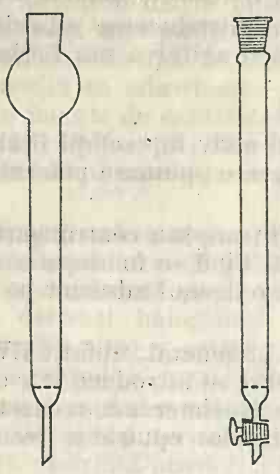
2.6.2. Cromatografia de adsorbție

Cu ajutorul cromatografiei de adsorbție amestecurile de substanțe se separă în componente în urma unei adsorbții multiplicative. Este o metodă eficientă de separare; se folosește în special la cantități mici de amestecuri complexe, unde distilarea practic nu este posibilă. Se poate folosi foarte bine și în cazul substanțelor care datorită temperaturii ridicate de fierbere s-ar descompune la distilare.

Cromatografia de adsorbție se face în coloane de separare (tub de sticlă) umplute cu adsorbant sub formă pulverulentă, ca fază staționară. Soluția de purificat se trece prin coloană, iar substanțele din amestec se adsorb selectiv, în funcție de afinitatea lor față de solvent și adsorbant, migrînd cu viteze diferite. În cazul ideal, fiecare substanță se găsește într-o zonă îngustă de adsorbție. Dacă substanțele reținute sînt colorate sau se pot pune în evidență prin fluorescență în raze UV, umplutura se scoate din coloană și substanțele se extrag separat din porțiunile de faze staționare respective. Această metodă mecanică este azi mai puțin utilizată, locul ei fiind preluat de metoda eluării componenților, ordinea de scurgere a substanțelor din coloană fiind funcție de forțele implicate în adsorbție (substanța cea mai puternic reținută se eluează ultima).

Coloanele de separare sînt tuburi de sticlă, ca cele arătate în fig. A. 109. Dimensiunile uzuale (funcție de cantitățile de substanțe de separat) sînt 15 × 1 cm, 25 × 2 cm, 40 × 3 cm și 60 × 4 cm. Partea de jos a tubului se umple cu vată sau vată de sticlă, pentru reținerea umpluturii. Coloanele cu diametru mare se închid cu o placă perforată de porțelan. Solventul se adaugă dintr-o pîlnie de picurare sau se folosește un tub ca în fig. A. 109 a.

În laboratoarele modern utilate eluatul se prinde în porțiuni mici în vase separate. Acest proces se poate automatiza, fie prin numărarea picăturilor ce ies din coloană cu ajutorul unei fotocelule, fie comandînd aparatul după volumul eluatului.

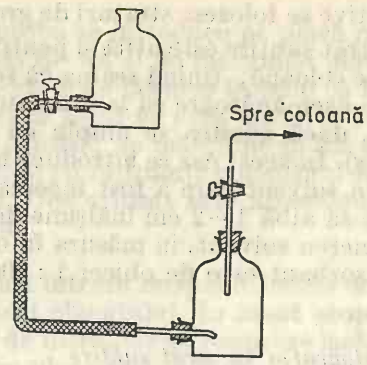


A.109. Tuburi cromatografice

Adsorbanții cei mai des folosiți sînt silicagelul și oxidul de aluminiu. O separare eficace necesită umplerea uniformă a coloanei; bulele de aer, îndesarea neuniformă, discontinuitățile trebuie evitate. De obicei, adsorbantul, bine uscat în prealabil, se suspendă în solventul care va fi folosit și se toarnă încet în coloana în care se găsește de asemenea o cantitate mică de solvent. După umplere, se astupă coloana cu vată sau nisip grosier. Umplutura coloanei trebuie să fie totdeauna menținută sub lichid, pentru a evita apariția de canalicule. Se adaugă soluția cît mai concentrată în amestecul de separat, folosind un solvent cu capacitate de eluare redusă. Raportul adsorbat/adsorbant trebuie să fie de cca 1 : 100. Imediat după adăugarea soluției se adaugă același solvent. Viteza de trecere prin coloană nu trebuie să fie prea mare, pentru a putea asigura stabilirea echilibrului (cca 3—4 ml/min la o coloană de 40 cm lungime).

Dacă curgerea prin coloană este prea lentă, se aplică o mică suprapresiune prin mărirea coloanei de solvent deasupra umpluturii sau cu ajutorul unei instalații ca în fig. A.110.

Efluentul ce părăsește coloana se prinde în fracțiuni de 0,5 la 10 ml și se verifică prin metode analitice corespunzătoare dacă conține substanță eluată. La substanțele solide se evaporă în vid moderat o porțiune de efluent și se determină punctul de topire al reziduului. E posibil ca solventul folosit să nu aibă efect de eluare sau după o fracțiune eluată să apară în continuare numai solventul pur. În acest caz trebuie mărită capacitatea de eluare a solventului prin adăugarea în cantități crescînde (la început 1—2 %) a unui solvent mai puternic (vezi seria eluotropă), urmărind eluarea tuturor substanțelor din coloană. Un exemplu concret îl constituie *izolarea cofeinei* din cafea (sau din ceai) și purificarea prin cromatografie pe oxid de aluminiu (**Connor, R.O.,** *J. Chem. Educat.*, **42** (1965), 493).



A.110. Instalaţie pentru obţinerea suprapresiunii

2.6.3. Cromatografia în strat subţire

Asemănătoare cu cromatografia de adsorbţie; se lucrează într-o coloană „deschisă" ce constă dintr-un strat subţire de adsorbant depus pe o placă de sticlă. Necesită timp puţin şi substanţe în cantităţi mici, modul de lucru este asemănător ca la cromatografia pe hîrtie.

Suportul este o placă de sticlă perfect plană (50 × 200 mm, 200 × × 200 mm), iar adsorbantul, depus pe suport în strat subţire (250—500μm), este amestecat de obicei cu ipsos (liant), cu silicagel sau oxid de aluminiu. Stratul depus umed se usucă la temperatura camerei, apoi se activează la 105—150°C. Activitatea creşte cu micşorarea conţinutului în apă. Plăcile activate se păstrează în exicator. Amestecul de substanţe se dizolvă într-un solvent volatil nepolar (concentraţie circa 1%). De obicei se fac unele încercări preliminare. Soluţiile prea concentrate duc la micşorarea efectului de separare (apariţia „cozilor"). Tendinţa de formare a „cozilor" scade cu creşterea activităţii şi a grosimii stratului de adsorbant.

Evaluarea cromatogramelor se face prin determinarea valorilor R_F (vezi [A. 96]). Reproductibilitatea este funcţie de solventul folosit, de activitatea stratului, de grosimea stratului şi de temperatură.

Cromatografia în strat subţire se foloseşte, ca şi cromatografia pe hîrtie, pentru identificarea substanţelor şi pentru analiza purităţii acestora. De asemenea, este utilă în urmărirea calitativă a desfăşurării unor reacţii. Faţă de cromatografia pe hîrtie, prezintă unele avantaje :

— durată scurtă,
— efecte de separare mai pronunţate, la înălţime de migrare redusă,
— posibilitatea identificării componenţilor cu ajutorul unor reactivi corozivi sau prin carbonizare,
— consum minim de substanţă, dat fiind că limita de detecţie este mai coborîtă cu circa un ordin de mărime,
— posibilitatea separării amestecurilor în micro- şi semimicrocantităţi, cu cheltuieli minime.

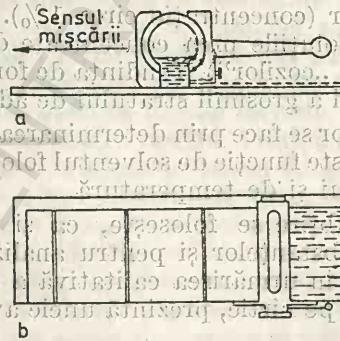
În scopuri preparative se folosesc straturi de grosime 0,5—2 mm.

Cromatografia în strat subțire este utilă și pentru încercări preliminare pentru cromatografia pe coloană, ținînd seama că selectivitatea în coloane este mai redusă. Efecte asemănătoare ca la cromatografia în strat subțire se obțin și în coloane, dacă acestea se umplu cu adsorbant uscat (*Dry Column Chromatography*). În acest caz se introduce în coloana uscată amestecul de separat într-un solvent care a fost încercat în prealabil pe strat subțire. Soluția trebuie să aibă 1—2 cm înălțime deasupra umpluturii din coloană și se adaugă mereu solvent, în măsura în care înaintează frontul. Raportul substanță/adsorbant este de obicei 1 : 300. Zonele de adsorbție se eluează fracționat.

Mod de lucru la cromatografia în strat subțire

Prepararea straturilor

De preferință se folosesc straturi gata preparate. Dacă acestea lipsesc, se procedează, în special în încercări orientative la scară micropreparativă, în felul următor: se face o suspensie din adsorbant și liant în cloroform, se toarnă pe placă, se distribuie uniform și se usucă (eventual în etuvă), după care este gata pentru folosire. O altă posibilitate constă în punerea adsorbantului uscat pe placă și distribuirea uniformă cu ajutorul unei baghete de sticlă. Pentru aceasta se lipesc lateral două benzi adezive, iar bagheta se trage (nu se rulează). Trebuie evitat ca particule prea mari de adsorbant să ajungă în strat. Aceasta se poate evita prin trecerea materialului printr-o țesătură fină, de ex. ciorapi de nylon. Această variantă are avantajul că este foarte simplu de realizat, dar valorile R_F determinate pe această cale sînt relativ puțin reproductibile.



A,111. Dispozitiv pentru cromatografie în strat subțire : a) vedere laterală ; b) vedere de sus

Metoda umedă, care se realizează mai greu, se poate face deci în felul următor: se iau 25 g adsorbant, se suspendă în 50 ml apă distilată, se agită puternic 40 de secunde, apoi, cu ajutorul unui aparat (fig. A. 111), se toarnă pe 5 plăci (200 × 200 mm). După ce s-a uscat stratul (cca 15 minute), plăcile se activează în poziție orizontală într-o etuvă.

Introducerea probei
Soluția care conține proba se introduce pe placă cu ajutorul unei capilare, la 1,5—2 cm de partea de jos și de marginile plăcii, avînd între punctele de plecare 1—2 cm. Petele de pornire trebuie să fie relativ mici (2—3 mm diametru). Se marchează locul pe care dorim să-l ocupe frontul de solvent (cca 10 cm). Pentru control, pe marginile plăcii se pune o probă martor cu compoziție cunoscută, cu substanțe colorate și valori R_F într-un domeniu convenabil (0,2—0,8). Des utilizat este amestecul „galben de unt", roșu Sudan G și indofenol.
Developare
Această operație are loc într-un recipient închis ermetic, a cărui atmosferă este saturată cu vaporii eluentului. În acest scop, în partea interioară a vasului se pune hîrtie de filtru, iar solventul se lasă să stea circa 30 minute, după care se introduce placa în lichid (5 — 7 mm).

Straturile fără liant se developează în poziție orizontală, din cauza instabilității mecanice a stratului.

Vizualizare și evaluare
Placa developată se usucă în aer. Unele combinații incolore se pot vizualiza prin fluorescență în UV[1]). În majoritatea cazurilor, vizualizarea este posibilă prin acoperire cu iod [2]). Substanțele apar ca pete întunecate, uneori (foarte rar) pe fond întunecat ca pete deschise, dacă placa a stat mai mult timp în contact cu vapori de iod. Se mai practică tratamentul cu vapori de brom, pulverizarea cu diferiți reactivi [3]), de exemplu, acid sulfuric concentrat, acid cromic, amestec de permanganat de potasiu și acid sulfuric, carbonizarea substanțelor (300—400°C) etc.

Straturile fără liant se tratează pentru vizualizare înainte de a se usca, pentru a nu distruge stratul.

3. Determinarea proprietăților fizice ale substanțelor organice

În majoritatea cazurilor, substanțele organice nu sînt suficient de bine caracterizate numai prin formula de compoziție și masa moleculară, fiind necesară și determinarea unor proprietăți fizice (de exemplu, la identificare). Cele mai importante mărimi fizice sînt: temperatura de topire, temperatura de fierbere, densitatea, indicele de refracție, rotirea planului luminii polarizate, precum și spectrele de adsorbție și de masă. Toate aceste mărimi pot servi la determinarea purității substanței. Dacă la repetarea operațiilor de purificare (distilare, recristalizare, sublimare, cromatografiere etc.), valoarea constantei fizice nu se schimbă, înseamnă că substanța este pură.

[1]) Dacă adsorbantul se amestecă cu o substanță fluorescentă (indicator), substanța va apare în UV ca o pată nefluorescentă pe un fond fluorescent; vezi și HALPAAP, H., *Chemie Ing. Techn.* 35 (1963), 488.
[2]) Cromatograma se introduce într-un vas închis care conține cîteva cristale de iod.
[3]) Se pot folosi toți reactivii utilizați în cromatografia pe hîrtie.

3.1. Punctul de topire

Punctul de topire a unei substanţe este acea temperatură la care substanţa solidă este în echilibru cu topitura ei. Substanţele pure au temperatura de topire fixă, determinarea ei exactă (~ 0,01°C) fiind posibilă numai prin trasarea curbelor de topire.

Prin metodele obişnuite de determinare, ce vor fi descrise în cele ce urmează, se poate observa un interval de topire de ordinul zecimilor de grad pînă la un grad. Impurităţile, chiar în cantităţi infime, coboară temperatura de topire [1]) şi lărgesc intervalul de topire (> 1°C). Acest fenomen se foloseşte la determinarea identităţii a două substanţe cu aceeaşi temperatură de topire. În acest scop, se amestecă bine cantităţi identice din cele două substanţe şi se topesc. Dacă temperatura de topire a amestecului rămîne neschimbată, înseamnă că este vorba de aceeaşi substanţă; dacă este mai mică, cele două substanţe diferă. La substanţe izomorfe, chiar în cazul cînd diferă structura chimică, nu se observă scăderea temperaturii de topire. Este bine dacă se face această probă simplă şi rapidă, înainte de a recurge la metode pretenţioase, de exemplu, spectroscopie în UV-vizibil, IR, RMN etc.

Multe substanţe organice se topesc descompunîndu-se în acelaşi timp, ceea ce se observă prin degajare de gaze, fum sau prin schimbarea culorii. Temperatura de descompunere este imprecisă, ea depinzînd de viteza de încălzire (încălzire rapidă : temperatură de descompunere mai ridicată), din care cauză este nereproductibilă. O serie de substanţe nu au un punct de transformare caracteristic şi se carbonizează la încălzire puternică.

Între temperatura de topire şi structura moleculară a substanţei există unele legături. Se poate spune că substanţele cu molecule simetrice se topesc la temperaturi mai ridicate decît cele cu molecule mai puţin simetrice, de exemplu, parafinele normale au temperatura de topire mai ridicată decît izoparafinele cu acelaşi număr de atomi de carbon. În cazul stereoizomerilor, combinaţiile *trans* se topesc de obicei mai sus decît cele *cis* (de exemplu, acidul maleic (*cis*) p.t = =130°C, acid fumaric (*trans*) p.t. = 287°C).

Temperatura de topire creşte cu creşterea gradului de asociere a moleculelor, de exemplu, esterii, care nu posedă legături de hidrogen, se topesc mai jos decît acizii carboxilici.

3.1.1. Determinarea punctului de topire în capilară

Substanţa fin pulverizată, bine uscată se introduce într-o capilară cu diametrul cca 1 mm, închisă la un capăt. Înălţimea stratului de substanţă în capilară trebuie să fie de 2—4 mm. Substanţa se introduce în capilară prin lovirea uşoară a acesteia.

Pentru substanţele care sublimează tubul capilar trebuie să fie închis la ambele capete [2]).

Capilara se fixează de un termometru etalonat, cu ajutorul unui inel de cauciuc [3]) sau prin lipire cu o picătură de acid sulfuric. Substanţa din tub trebuie să fie la înălţimea rezervorului de mercur al termometrului.

[1]) Chiar şi impurităţile cu temperatură de topire mai ridicată duc la micşorarea temperaturii de topire a substanţei de bază.

[2]) Capilara trebuie să fie introdusă în întregime în baia de încălzire.

[3]) Se taie dintr-un furtun cu diametrul corespunzător.

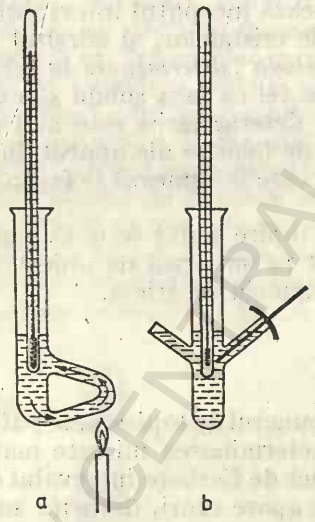
Acest ansamblu se fixează cu ajutorul unui dop de plută într-un balon cu fund rotund cu gît foarte lung. În balon se găsește, ca transportor de căldură, acid sulfuric (pînă la circa 250°C), ulei de parafină sau ulei siliconic. Se încălzește încet (4—6°C/minut, iar în apropierea temperaturii de topire 1—2°C/min) pînă se topește substanța.

Aparatul Thiele (fig. A. 112) este mai bun decît instalația descrisă mai înainte, asigură un mai bun transfer de căldură, apoi, amplasarea capilarei este mai comodă.

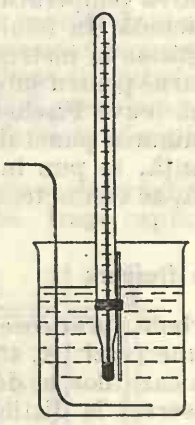
La aceste determinări este obligatorie purtarea ochelarilor de protecție.

Punctul de topire este acea temperatură la care substanța se transformă în topitură clară. Precizia este de circa $\pm$ 0,5°C. La substanțele impure, se ia intervalul de temperatură de la apariția fazei lichide pînă la topitura clară. Temperaturi de topire foarte ridicate ($> 250°$) se determină pe bloc metalic (cupru, aluminiu).

Folosirea capilarei este posibilă fără complicații, pînă la — 50°C. Se lucrează de obicei într-un pahar destul de mare, cu amestec de răcire zăpadă carbonică-alcool (fig. A.113). Mai întîi se răcește substanța pînă se solidifică, apoi se încălzește amestecul sub agitare continuă, pînă se observă topirea.



A.112. Aparatură pentru determinarea punctului de topire (după Thiele): a) vedere laterală; b) vedere din față



A.113. Aparat simplu pentru determinarea punctului de topire

Dat fiind că termometrul nu se introduce în întregime în baia de încălzire (sau răcire), este necesară o corecție de temperatură. Dacă θ_a^0 este temperatura citită, θ_w^0, temperatura reală va fi:

$$\theta_w^0 = \theta_a^0 + n\gamma(\theta_a^0 - \theta_t^0) \qquad [A.114]$$

unde: 0_i° — temperatura medie a coloanei de mercur deasupra lichidului;
γ — constantă caracteristică termometrului; pentru un termometru cu mercur din sticlă Jena, $\gamma = 0{,}00016$;
n — numărul de grade deasupra lichidului.

3.1.2. Determinarea punctului de topire cu ajutorul microscopului

Observarea la microscop a procesului de topire, la măriri de 50—100 ori, are o serie de avantaje față de metoda capilară: consumul de substanță este foarte mic, se poate lucra cu micro sau submicrocantități (mg pînă la μg). Transformările substanței la încălzire se pot observa foarte bine la microscop (îndepărtarea apei din hidrați, transformarea polimerilor, sublimare, descompunere etc.). În acest scop s-au construit microscoape cu măsuțe portobiect încălzite electric (Kofler, Boëtius), cu posibilitatea reglării vitezei de încălzire. Într-un orificiu lateral al mesei se introduce termometrul etalonat în prealabil prin determinări asupra unor probe cu punct de topire cunoscut. Valorile de temperatură de topire astfel citite sînt corectate, corecția pentru coloană nefiind necesară.

Temperatura de topire se poate determina prin două feluri: *metoda de „trecere"*, în care se încălzește masa fără întrerupere (în apropierea punctului, 2—4°C pe minut) și se notează începutul intervalului de topire, cînd încep să se rotunjească muchiile cristalelor, și sfîrșitul intervalului, cînd substanța s-a topit complet; *metoda „determinare la echilibru"*, care constă în reglarea temperaturii în așa fel ca faza solidă să existe în echilibru cu cea lichidă. În felul acesta, determinarea este mai exactă. Alte amănunte se găsesc în instrucțiunile de folosire ale aparatului.

Determinările pentru substanțele care sublimează se fac în cuve închise de formă plană (cuve Fischer).

La determinarea punctului de topire mixt se ia cîte un cristal din fiecare substanță, se pun în contact pe suportul de obiect și apoi, prin apăsare ușoară, se contactează cu o lamelă de sticlă.

3.2. Punctul de fierbere

Punctul de fierbere, spre deosebire de punctul de topire, este puternic dependent de presiune (vezi [A. 45]) iar determinarea lui este mai laborioasă. În majoritatea cazurilor, se dă ca punct de fierbere intervalul de fierbere a substanței, observat la distilare. Pot apare erori, datorită supraîncălzirii vaporilor sau prin dimensionarea defectuoasă a aparatului (poziție necorespunzătoare pentru termometru, vezi A.2.3.2.2.). Alte erori pot apare dacă nu se face corecția pentru termometru (vezi [A. 114]) sau dacă măsurarea presiunii s-a făcut imprecis (manometre defecte). Din aceste motive, datele din literatură sînt foarte diverse.

Influența impurităților asupra punctului de fierbere depinde foarte mult de natura impurităților. Astfel, resturi de solvent denaturează foarte mult valorile, pe cînd o substanță străină care are punct de fierbere identic nu influențează deloc rezultatele (în caz de comportament ideal, vezi și legea lui Raoult [A. 48]). De obicei, impuritățile au efect

mai mic asupra punctului de fierbere decît asupra punctului de topire. Din aceste motive, punctul de fierbere caracterizează mai puțin bine substanța decît punctul de topire.

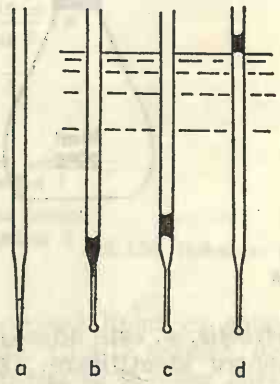
Mărimea moleculelor, interacțiile intermoleculare determină în mare măsură punctul de fierbere. Astfel, temperatura de fierbere a *n*-parafinelor crește cu 20—30°C pentru fiecare atom de carbon la combinațiile care conțin 4—12 atomi de carbon. Combinațiile cu lanțuri ramificate au temperatura de fierbere mai coborîtă decît cele cu lanțuri neramificate. În seria eteri < aldehide < alcooli, la număr identic de atomi de carbon, alcoolii au punctul de fierbere cel mai ridicat, dat fiind că asociațiile moleculare și interacțiile cresc tot în acest sens (punți de hidrogen la alcooli).

Determinarea exactă a temperaturii de fierbere se poate face cu ajutorul *ebuliometrului*. Lichidul este încălzit la fierbere sub refluxare și se măsoară temperatura. O construcție adecvată a aparatului permite eliminarea pierderilor de căldură și a supraîncălzirii vaporilor. Sînt însă necesare cantități mari de substanță (cel puțin cîțiva ml). Dacă se dispune de cantități mai mari de substanță (> 10 ml), se trasează curba de fierbere cu ajutorul unei instalații simple de distilare. Se are în vedere ca rezervorul termometrului să fie tot timpul înconjurat de vapori și umectat cu lichid și să nu fie introdus prea adînc în vaporii supraîncălziți (vezi A.2.3.2.2.).

Cu cantități mult mai mici de substanță se lucrează după metoda SIWOLOBOFF, respectiv EMICH. Conform primei metode, proba se pune într-un tub de sticlă cu diametrul de circa 6 mm (tub de calcinare), apoi se introduce un tub capilar care este închis la circa 1 cm de la capătul de jos (locul de închidere trebuie să se afle deasupra nivelului lichidului din tub). Tot ansamblul acesta se prinde cu un inel de cauciuc de un termometru și se introduce în aparatul de determinat temperatura de topire (fig. A.115). În apropierea punctului de fierbere din tubul capilar ies bule mici de gaz. Punctul de fierbere se consideră acea temperatură la care apare un șir de bule de gaz care se întrerupe la răcire și capilara se reumple cu lichid (ceea ce se poate bine observa).

După metoda EMICH, punctul de fierbere se determină într-o capilară folosită la punct de topire (fig. A. 116). Se trage capilara într-un vîrf

A.115. Determinarea punctului de fierbere după Siwoloboff



A.116. Determinarea punctului de fierbere după Emich

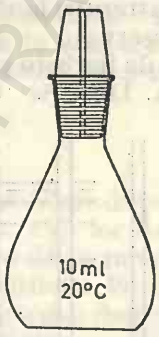
subțire de circa 2 cm (*a*) și se introduce o cantitate mică de probă. Apoi, se închide la flacără vîrful capilarei, formînd o mică bulă la capăt (*b*). La încălzire în aparatul pentru determinarea temperaturii de topire, aerul din bulă se dilată (*c*) și împinge picătura de probă pînă la nivelul lichidului din baie (la atingerea temperaturii de fierbere) (*d*). Precizia determinării este de ± 1 — 2°C.

3.3. Densitatea

Metoda picnometrului (fig. A. 118) constă în aflarea masei unui volum cunoscut de substanță. Picnometrul curat și uscat se cîntărește cu precizia de ± 0,001 g, se umple cu lichid și se introduce dopul capilar pînă la marcaj, avînd grijă să nu rămînă bule de aer, iar temperatura lichidului să fie apropiată de temperatura de lucru (în nici un caz mai mare, de ce?). Volumul lichidelor depinzînd foarte mult de temperatură, picnometrul trebuie termostatat cu o precizie de ± 0,03°C. Lichidul eventual ieșit din capilară se șterge cu hîrtie de filtru și se cîntărește. Se fac două determinări. Densitatea ($g \cdot ml^{-1}$) la temperatura dată D_4^t [1]) se calculează:

$$D_4^t = \frac{G - G_0}{V_t} + 0{,}0012 \text{ [2])} \qquad \text{[A.117]}$$

unde: G — masa picnometrului cu lichid, în aer;
G_0 — masa picnometrului gol, în aer;
V_t — volumul picnometrului la temperatura de lucru t/°C.



A.118. Picnometru

3.4. Refractometria

Indicele de refracție, n, este adesea utilizat pentru controlul purității substanțelor și pentru identificare. Dacă lumina monocromatică se re-

[1]) Prescurtarea, vezi pag. 170.
[2]) Valoarea 0,0012 (densitatea aerului) se adaugă la densitatea calculată, dat fiind că picnometrul s-a cîntărit cu aer.

fractă la suprafața de separație între două medii (fig. A. 120), conform legii lui Snellius, se poate scrie:

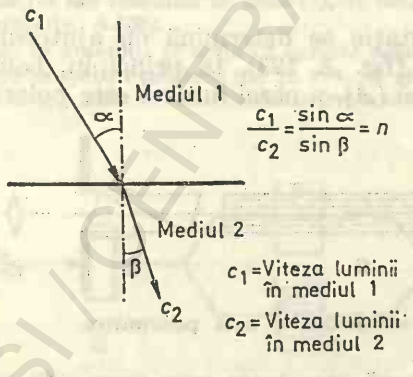
$$\frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{c_1}{c_2} = n \qquad [A.\ 119]$$

unde c_1 și c_2 sînt viteza luminii în cele două medii. Adesea, aerul este folosit ca referință.

Indicele de refracție este puternic dependent de temperatură. La lichide organice el scade cu creșterea temperaturii, cu $4-5 \cdot 10^{-4}$ pentru fiecare grad. Indicele de refracție variază și cu lungimea de undă a luminii utilizate (dispersie). În general, se determină indicele de refracție pentru lumina galbenă a sodiului (linia D, 589 nm). Lungimea de undă și temperatura apar ca indici de notație, de exemplu, n_D^{25}.

Indicele de refracție se determină cu ajutorul *refractometrelor*. Principiul acestor aparate constă în determinarea unghiului limită la reflexia totală. Cel mai cunoscut și utilizat aparat este refractometrul Abbe. El este în așa fel construit, încît chiar cu lumina zilei, se citește tot indicele de refracție corespunzător liniei D a sodiului. Determinarea necesită doar cîteva picături de substanță, precizia este de $\pm$ 0,0001[1]). Pentru a atinge această precizie, temperatura trebuie menținută constantă în timpul măsurătorii cu o precizie de $\pm$0,2°C. Măsurătorile se fac la 20 sau 25°C, iar la substanțele ce se topesc la temperaturi coborîte, cu puțin deasupra punctului de topire.

Indicele de refracție este dependent de concentrație, proprietate pentru care se folosește la determinarea concentrației soluțiilor, la controlul purității substanțelor, de exemplu, la separări, distilare. Indicele de



A.120. Refracția lumini

refracție al amestecurilor binare variază liniar cu concentrația dacă nu apar variații de volum la amestecare. În alte situații, dependența nu este liniară și la determinarea concentrației se folosesc curbele de etalonare.

[1]) Din timp în timp se verifică și se ajustează refractometrele cu ajutorul unui lichid al cărui indice de refracție se cunoaște exact, de exemplu, apă distilată ($n_D^{25} = 1{,}3330$).

Din valoarea indicelui de refracție și a densității unei substanțe se poate determina, cu ajutorul legii Lorentz-Lorenz [A.121], *refracția molară* M_R*, care este o constantă independentă de temperatură :

$$M_R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{D} = \frac{3}{4} \pi N_L \alpha \qquad [A.121]$$

unde : M — masa moleculară ; D — densitatea, iar N_L numărul Loschmidt.

Refracția molară permite caracterizarea structurii moleculelor. Amănunte citiți în cărțile de specialitate. Refracția molară este direct proporțională cu *polarizabilitatea electronică*, α a moleculei (vezi A.121 și C.4.1.2.).

3.5. Polarimetrie

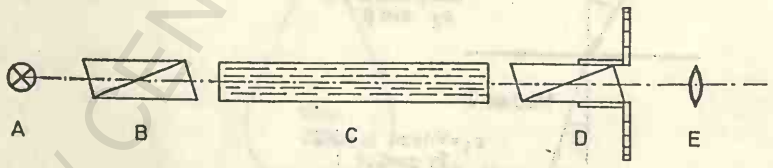
Unele combinații chimice sînt „optic active", adică rotesc planul luminii polarizate cu o anumită valoare, numită *unghi de rotație* α. Activitatea optică apare datorită asimetriei moleculare [1]). Amănunte în legătură cu activitatea optică se găsesc în cărțile de specialitate privind izomeria optică.

Rotirea planului luminii polarizate poate avea loc spre dreapta (+ ; pentru un observator, în sensul mișcării acelor unui ceasornic) sau spre stînga (—). Unghiul de rotație α pentru un solvent dat depinde de concentrația substanței c (în g/100 ml soluție), de grosimea stratului de soluție l (în dm), de natura substanței, de temperatura t și de lungimea de undă a radiației λ [2]). Pentru o anumită lungime de undă și temperatură se poate scrie :

$$\alpha = [\alpha]_\lambda^t \frac{cl}{100} \qquad [A. 122]$$

unde $[\alpha]_\lambda^t$ este rotația specifică. Avînd în vedere că majoritatea măsurătorilor se face cu linia D a sodiului, la temperatura de 20 sau 25°C, această mărime se notează $[\alpha]_D^{20}$.

Valoarea unghiului de rotație se determină cu ajutorul *polarimetrelor*. Un polarimetru vizual (fig. A. 123), în principiu, constă dintr-o sursă de lumină monocromatică (A), a cărei lumină este polarizată într-o



A.123. Reprezentarea schematică a unui polarimetru

prismă Nicol (B ; polarizor), după care trece prin cuva (C) care conține soluția de cercetat. Rotația provocată de substanță este constatată de către o a doua prismă Nicol (D ; analizor), al cărui ax este legat rigid de o

* În limba română se utilizează mult „refracție moleculară" (N.T.).

[1]) Activitatea optică a unor cristale (de exemplu, cuarț) se datorește asimetriei structurii cristaline. Modificînd starea de agregare, activitatea optică dispare.

[2]) Dependența rotației planului luminii polarizate de lungimea de undă se exprimă prin *dispersia de rotație* (vezi indicațiile de literatură de la sfîrșitul capitolului).

scală gradată. Observînd printr-un ocular (*E*) un cîmp vizual cu două sau trei zone cu luminozități diferite, prisma se rotește pînă cînd tot cîmpul ajunge la aceeași luminozitate. Unghiul de rotație se citește pe scara analizorului. Pentru controlul punctului zero al aparatului, se face o operație identică, dar fără substanță.

Valoarea $+\ \alpha$ astfel citită poate corespunde la α, respectiv $\alpha + 180°$C (rotire spre dreapta) sau, rotire spre stînga, $180° - \alpha$, respectiv $360° - \alpha$. Determinarea sensului de rotire a planului luminii polarizate se face printr-o a doua măsurătoare cu jumătate din grosimea stratului de lichid sau din concentrație. Dacă se găsește astfel $\frac{\alpha}{2}\left(\text{sau } \frac{\alpha}{2} + 90°\right)$, înseamnă că rotirea este spre dreapta, iar dacă unghiul găsit va fi $90° - \frac{\alpha}{2}\left(\text{sau } 180° - \frac{\alpha}{2}\right)$, rotirea este spre stînga. Rotația specifică depinde în mică măsură de temperatură, deci termostatarea nu este absolut necesară; la măsurători precise însă, este nevoie de temperatură constantă.

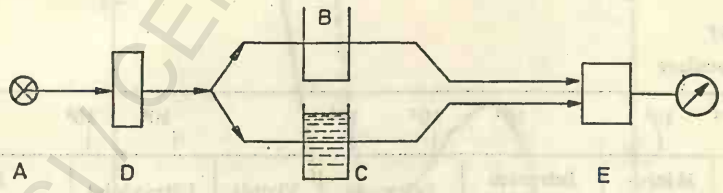
Interacțiile dintre substanță și solvent influențează foarte mult rotația specifică, de asemenea, în anumite condiții, este dependentă și de concentrație. Din această cauză, la exprimarea rezultatelor se indică și solventul și concentrația, de exemplu, $[\alpha]_D^{25} = 27{,}3^0$ în apă ($c = 0{,}130\ \text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$).

Polarimetria este utilă și în determinarea concentrațiilor, de exemplu, concentrația zahărului în soluții (zaharometrie).

3.6. Spectroscopie de adsorbție

Prin iradierea unei combinații chimice cu unde electromagnetice pot să apară interacții între radiație și substanță, care se manifestă prin absorbția radiației într-un anumit domeniu de lungimi de undă. Reprezentînd energia radiației transmise în funcție de frecvența (ν) număr de undă ($\bar{\nu}$) sau lungimea de undă (λ), se obține *spectrul de absorbție* (vezi de exemplu, fig. A.128, respectiv A.138).

Spectrele de absorbție se obțin cu aparate denumite spectrografe, care se compun din: sursă de radiație cu spectru continuu (fig. A. 124, *A*), celulă de măsură (*C*) pentru proba de analizat, celulă de comparație (*B*), monocromator (rețea sau prismă *D*) și un receptor (*E*) cu aparat indicator.



A.124. Reprezentarea schematică a unui spectrograf

Radiația monocromatică străbate cuva cu substanță (*C*) și cuva goală sau numai cu solvent (*B*), după care, cele două fascicule fiind recepționate în *E*, se compară intensitățile lor (I_0 și I). Operația se repetă pentru toate lungimile de undă din domeniul de măsură, după care se trasează curba de absorbție. La aparatele moderne, curba de absorbție se înregistrează automat. Prin modul arătat mai sus se elimină absorbția proprie a solventului.

Absorbția radiației este exprimată de legea Lambert-Beer :

$$E_\lambda = \lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon c d \qquad [A.125]$$

Extincția (densitatea optică) E_λ este proporțională cu concentrația (c), cu grosimea stratului de substanță (d) și cu o constantă (ε), denumită *coeficient de extincție*. ε ($cm^2 \cdot mol^{-1}$) este dependentă de lungimea de undă a radiației și este o mărime caracteristică pentru fiecare substanță.

Energia de radiație absorbită de substanță poate fi folosită la excitarea electronilor, la rotația și vibrația moleculelor, atomilor. Astfel, starea energetică a atomilor sau moleculelor se schimbă, trece de la nivelul fundamental E la nivele excitate E', E'' etc. Diferența de energie dintre starea fundamentală și cea excitată corespunde energiei de radiație absorbită :

$$E' - E = \Delta E = h\nu = hc\bar{\nu} = \frac{hc}{\lambda} \qquad [A.\ 126\ a]$$

unde : h — constanta lui Planck ;
c — viteza luminii.

Înlocuind valorile lui h și c multiplicînd cu constanta Loschmidt, se obține din [A. 126 a] energia de radiație molară pentru lungimea de undă dată :

$$\Delta E/\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1} = \frac{286 \cdot 10^2}{\lambda/\text{nm}} \qquad [A.\ 126\ b]$$

Din ecuația Einstein-Bohr (ecuația de mai sus) rezultă că frecvența (ν), numărul de undă ($\bar{\nu}$) și lungimea de undă (λ) a radiației absorbite sînt mărimi caracteristice diferenței de energie dintre starea fundamentală și starea excitată, fiind strîns legate de structura atomică, moleculară.

Felul excitației moleculelor și atomilor depinde de frecvența radiației absorbite. În funcție de poziția frecvenței absorbite în banda de frecvență a radiațiilor electromagnetice, se deosebește : spectroscopie în raze X, electronică, în infraroșu și microunde. Tabelul A. 127 arată natura excitației produsă de radiații cu diferite lungimi de undă.

Tabelul A.127

Spectre moleculare

$\bar{\nu}/cm^{-1}$	10^1	10^2	10^3	10^4	10^5	10^6	10^{10}
Domeniu spectral	Microunde	Infraroșu îndepărtat	Infraroșu	Vizibil	Ultraviolet	Raze Röntgen (X)	
Absorbție prin	Rotație moleculară	Vibrații moleculare (atomi și grupuri de atomi)		Electroni de valență mobili	Electroni de valență stabili	Electroni interni	
λ/nm	10^6	10^5	10^4	10^3	10^2	10^1	10^{-3}

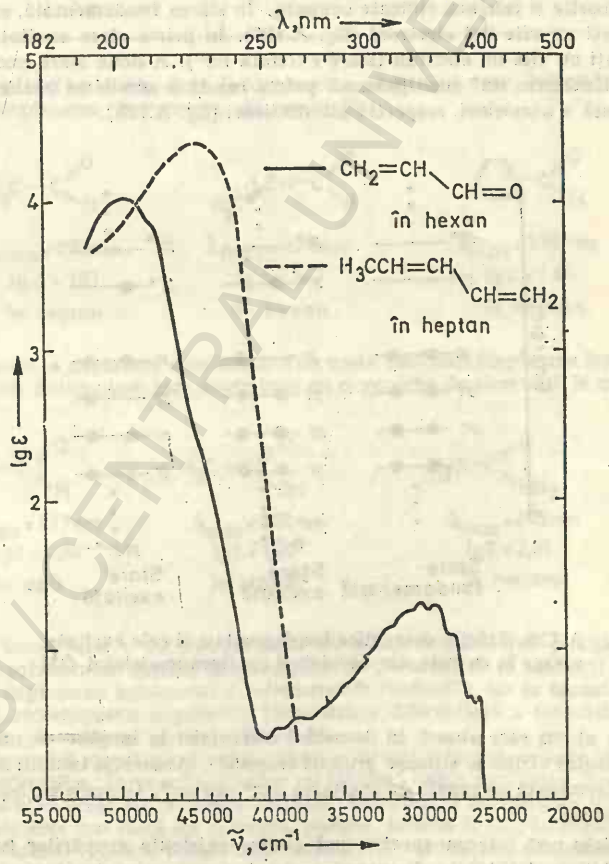
BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Caracterizarea energiei primite în urma absorbției de radiație se face prin calcularea numărului de cuante primite de un mol de substanță, cînd absorbția are loc la lungimi de undă cunoscute, de exemplu, 250 nm, 286 nm (UV), 500 nm (vizibil), respectiv 1700 cm^{-1} (IR, cu vibrații C=O).

3.6.1. Spectroscopie în UV și vizibil

Toate combinațiile organice absorb radiații în ultraviolet sau vizibil. Aparatura modernă de azi permite obținerea spectrelor de absorbție în UV la lungimi de undă mai mari de 190 nm. Măsurătorile efectuate în soluție, în modul cunoscut, duc la observarea unor benzi de absorbție. 1-metil-butadiena în heptan are o bandă de absorbție începînd de la 190 nm, soluția de acroleină în hexan prezintă două benzi de absorbție, a căror coeficienți molari de extincție diferă cu circa trei ordine de mărime (fig. A.128).

Absorbția în domeniul vizibil și ultraviolet este cuplată cu excitarea electronilor, iar spectrele corespunzătoare se numesc spectre de excitație electronică. Sistemul electronic al unei molecule poate exista numai în anumite stări energetice (discrete). În condiții normale, molecula se găsește pe nivelul energetic cel mai coborît, ce corespunde stării fundamentale. Prin absorbția luminii molecula trece pe un nivel excitat, mai ridicat din punct de vedere



A.128. Spectrele UV ale acroleinei și 1-metil-butadienei

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

energetic. Energia absorbită la această tranziție se poate calcula cu ajutorul ecuației [A.126a], cunoscînd frecvența radiației absorbite.

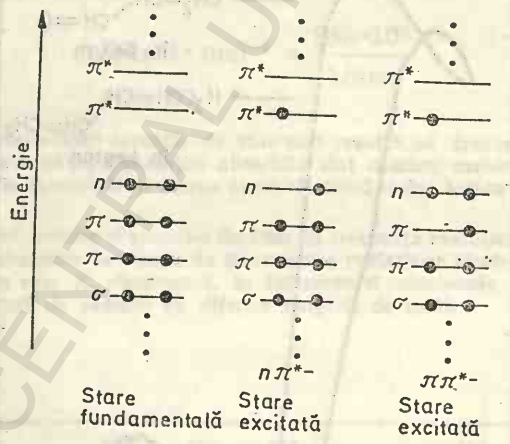
Avînd în vedere că moleculele posedă mișcare de vibrație atît în stare fundamentală cît și pe nivelele excitate, absorbția radiației se observă pe un domeniu de lungimi de undă (bandă) și nu la o singură lungime de undă. Structurarea benzii este condiționată de vibrațiile din starea excitată.

Nu toate tranzițiile de la starea fundamentală la o stare excitată sînt permise. Se cunosc o serie de reguli de selecție, ce rezultă din tratarea cuantică a procesului de absorbție. Tranzițiile interzise nu se respectă total în practică, de multe ori se poate observa o absorbție slabă în acest domeniu ($\varepsilon_{max} < 10^3$).

Descrierea procesului de absorbție se poate face cu ajutorul unui model, care stă la baza procedeului de calcul în chimica cuantică. Electronii care participă la absorbția luminii se găsesc aranjați pe nivele energetice, maximum cîte doi pe un nivel. Nivelele energetice sînt orbitalii moleculari ai moleculei, clasificați în orbitali σ și π. Pe lîngă acestea, există nivele ai căror electroni aparțin unor orbitali locali (orbitali n), cum este cazul perechilor de electroni neparticipanți. De regulă, orbitalii σ sînt mai săraci în energie decît cei n.

În fig. A. 129 sînt redate nivelele energetice posibile pentru molecula de acroleină. Se observă că numai nivelele cele mai sărace din punct de vedere energetic sînt ocupate cu electroni (fiecare punct reprezintă un electron). Orbitalii cei mai bogați în energie, notați cu asterisc, nu au nici un electron.

Pentru înțelegerea absorbției la cele mai mari lungimi de undă sînt importante nivelele libere cele mai coborîte și cele mai ridicate ocupate. În starea fundamentală, acroleina are orbitalii π și n ocupați cu cîte doi electroni (fig. A.129). În prima stare excitată un orbital n și unul π sînt ocupați cu cîte un electron (stare excitată $n\pi^*$). A doua stare excitată este o stare $\pi\pi^*$ (fig. A.129). Excitarea $n\pi^*$ condiționează prima bandă a acroleinei (slabă), iar $\pi\pi^*$, banda de absorbție intensă a acroleinei, respectiv a butadienei (fig. A.128).



A.129. Stările energetice fundamentale și cele excitate, sărace în energie, ale acroleinei conform modelului OM

Grupările de atomi care absorb în domeniul ultraviolet la lungimi de undă mai mari de 200 nm sau în domeniul vizibil se numesc *grupări cromofore*. Absorbția luminii de către grupările cromofore este determinată de regulă de excitarea $n\pi^*$ sau $\pi\pi^*$. Grupele cu legături duble sînt de asemenea cromofore.

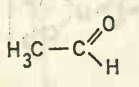
Tranzițiile slabe $n\pi^*$ într-un spectru pot indica existența grupărilor funcționale. Dacă numai lanțuri alchilice sînt legate de gruparea cu heteroatom și legătură dublă, atunci va exista absorbție într-un domeniu caracteristic acestui grup de atomi (tabelul A .130).

Tabelul A.130

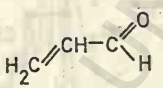
Grupări cromofore cu benzi preliminare

Gruparea	λ_{max}/nm în hidrocarburi	lg ε alifatice
$>C=O$	280	1,3
$>C=S$	500	1,0
$>C=N-$	240	2,2
$-N=N-$	350	1,1
$-N=O$	660	1,3
$-N\begin{matrix}O\\O\end{matrix}$	270	1,3

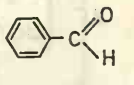
Conjugarea legăturilor duble duce la deplasarea absorbției spre domenii cu lungimi de undă mai mari (deplasarea *batocromă*), de exemplu :



$\lambda_{max} = 292$ nm
lg ε = 1,01
în heptan

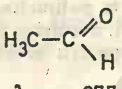


$\lambda_{max} = 336$ nm
lg ε = 1,47
în hexan

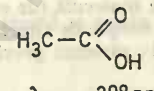


$\lambda_{max} = 336$ nm
lg ε = 1,40
în heptan

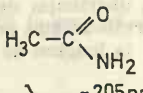
Dimpotrivă, se observă o deplasare spre lungimi de undă mai mici (deplasare *hipsocromă*), dacă există o legătură la un heteroatom care contribuie cu o pereche de electroni la conjugarea legăturii :



$\lambda_{max} = 277$ nm
lg ε = 0,70
în apă



$\lambda_{max} = 208$ nm
lg ε = 1,50
în etanol



$\lambda_{max} = 205$ nm
lg ε = 2,21
în metanol

În așezarea tranzițiilor *n* este importantă nu numai cunoașterea poziției și intensității benzii, ci și efectul solventului. Astfel, la tranzițiile $\pi\pi^*$, trecînd de la solvenți nepolari la solvenți polari, apare deplasarea batocromă („*solvatocromie pozitivă*"), iar la tranzițiile $n\pi^*$ deplasarea hipsocromă („*solvatocromie negativă*"). Dependența diferențiată a tranzițiilor $\pi\pi^*$ și $n\pi^*$ de solvent, permite deosebirea lor experimentală.

Între *absorbția* $\pi\pi^*$ și structura chimică există o strînsă legătură, ceea ce constituie obiectul multor lucrări științifice. În cazul lanțurilor cu legături duble conjugate, lungimea de undă și intensitatea absorbției cresc cu creșterea lanțului. Modificarea lungimii de undă la sistemele cu legături conjugate este mai mică (de exemplu, poliene, tabelul A.131, I), decît la combinațiile de tipul polimetincianinei (II) sau polimetinoxonolei (III), cu legături echivalente pe porțiuni lungi. Polimetinele cu lanțuri liniare se caracterizează prin absorbție intensă la lungimi de undă mari. Ele sînt cei mai simpli coloranți polimetinici.

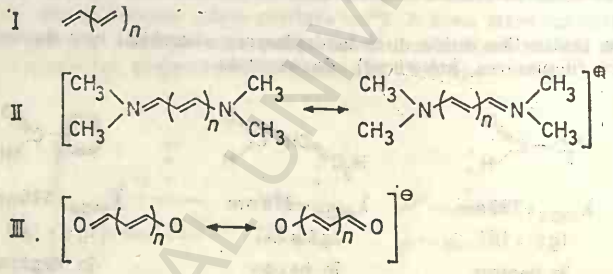
BCU / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Combinațiile ciclice cu legături conjugate au de asemenea spectre de absorbție caracteristice. Benzenul, de exemplu, are trei benzi de absorbție a căror intensitate crește spre lungimi de undă mai mici. Ele se notează cu α, p și β. Hidrocarburile policondensate au deseori aceleași caracteristici spectrale.

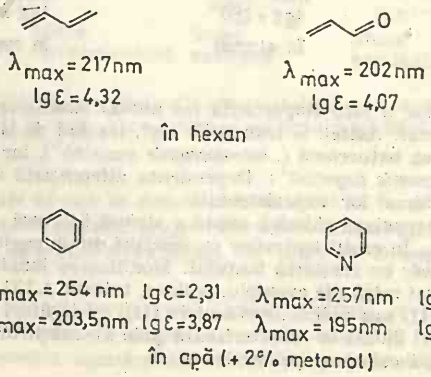
Tabelul A.131

Modificarea absorbției în UV în funcție de lungimea lanțului

Numărul legăturilor duble n	λ_{max} (lg ε)		
	I în hidrocarburi alifatice	II în clorură de metilen	III în dimetil formamidă
0	217 (4,32)	224 (4,16)	190
1	257	312,5 (4,81)	267,5 (4,43)
3	290	416 (5,08)	362,5 (4,75)
4	318	519 (5,32)	455 (4,88)
5	344	625 (5,47)	547,5 (4,80)
6	368	734,5 (5,55)	644

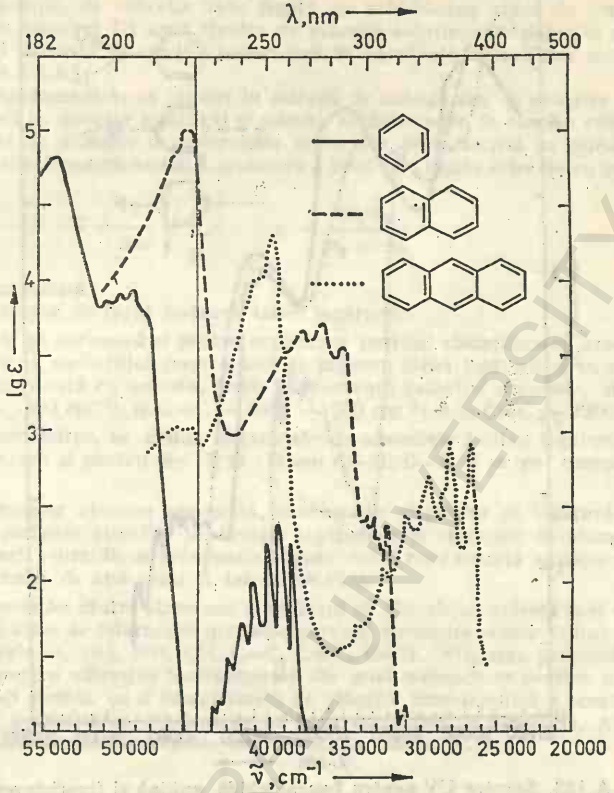


De la cromoforii ciclici sau catenari se pot obține o serie de derivați cromofori, pria substituirea uneia sau a mai multor grupări metinice cu un heteroatom (de exemplu, grupare azo—N=) sau prin substituirea atomilor de hidrogen. Dacă excitarea $\pi\pi^*$ nu produce o prea mare modificare în distribuția de sarcină în moleculă (de exemplu, la polimetine), modificările în spectrul de absorbție nu sînt prea mari și simplu de cuprins. Astfel, acroleina și butadiena absorb în ultraviolet la lungimi de undă mici ; piridina prezintă un spectru de absorbție identic cu al benzenului :



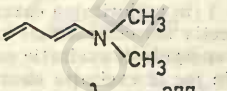
BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Substituind un atom de hidrogen din butadienă sau din benzen cu o grupare dimetilaminică, se extinde sistemul legăturilor conjugate și se va observa o deplasare spre lungimi

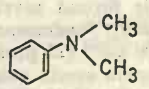


A.132. Spectre UV pentru benzen, naftalină și antracen

de undă mai mari. Deplasarea batocromă se poate observa atît la grupări donore, cît și la cele cu caracter acceptor :



λ_{max}=277nm
lg ε = 4,43
în hexan



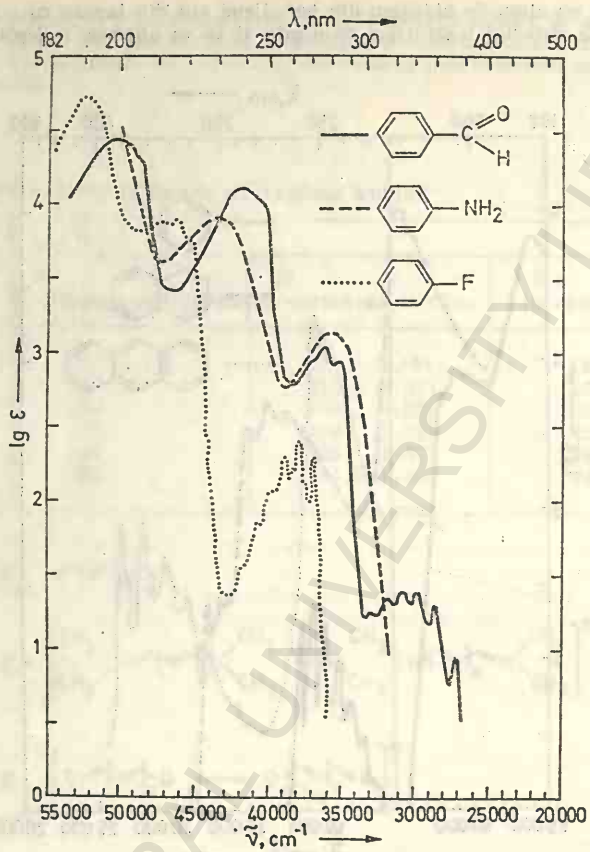
∝: λ_{max} = 291nm lg=3,10
p : λ_{max} = 244nm lgε = 3,94
în apă

Cu toate deplasările caracteristice substituenților din seria derivaților benzenului, spectrele lor de absorbție seamănă cu cel al benzenului (fig. A. 133).

Folosirea datelor spectrale pentru clarificarea structurii substanțelor necesită o mare experiență în acest domeniu. Uneori însă, chiar și fără cunoștințe speciale în domeniu, se pot trage concluzii asupra structurii substanțelor, de exemplu, constatarea prezenței legăturilor conjugate.

Spectroscopia în UV și vizibil își găsește aplicații importante în chimia analitică.

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY



A.133. Spectre UV pentru benzaldehidă, anilină și fluorbenzen

3.6.2. Spectroscopie în infraroșu

Absorbția radiației în domeniul IR este legată de excitarea moleculelor prin vibrație, ceea ce nu se întîmplă pe cale termică, la temperatura camerei. La această excitație moleculele trec de la nivelul de bază $v = 0$ la primul nivel de excitație $v = 1$ (în majoritatea cazurilor). Aceste tranziții se definesc ca *oscilații fundamentale, proprii*, respectiv *normale*. Aceste tranziții sînt în domeniul 400 pînă la 4000 cm^{-1} (25 pînă la 2,5 μm)[1]) cu energiile de excitație corespunzătoare 1—10 kcal · mol^{-1} (compară aceste valori cu cele puse în joc la excitația electronilor !).

Numărul acestor vibrații fundamentale depinde de gradele de libertate de oscilație a moleculei. O moleculă care conține n atomi are $3n$ grade de libertate, din care trei sînt de translație și trei de rotație (la molecule liniare 2), iar pentru vibrație mai rămîn $3n-6$ (la molecule liniare $3n-5$); acesta este și numărul vibrațiilor fundamentale. De regulă, molecula poate absorbi radiația IR dacă tranzițiile spre nivele superioare au loc cu modificarea dipolmomentului moleculei. Numai astfel de tranziții sînt permise. Grupările foarte polare dintr-o moleculă, din această cauză, prezintă absorbție intensă, de exemplu, $>C=O$, $-NO_2$, $-SO_2-$ etc., în timp ce grupările nepolare, cum se întîlnesc la olefine substituite simetric ($R_2C=CR_2$) sau azoderivații ($R-N=N-R$), sînt inactive în spectroscopia IR. Tranzițiile interzise în IR se pot decela în spectrele Raman, care completează astfel spectroscopia IR cu date prețioase.

[1]) $\bar{\nu}/cm^{-1} = \dfrac{10^4}{\lambda/\mu m}$

În domeniul energetic arătat mai sus, pe lîngă vibrațiile fundamentale, au loc *vibrații armonice superioare* (tranziții la nivele de vibrații superioare : $\nu = n\nu_1, n = 2,3 \ldots$) și *vibrații combinate* (vibrații cuplate : $\nu = \nu_1 + \nu_2$ sau $\nu = \nu_2 - \nu_1$). Intensitatea lor este relativ mică.

Fiecare tranziție de vibrație este legată de schimbarea stării de rotație a moleculei. În felul acesta, în spectrul IR apar spectre de vibrație-rotație, care datorită absorbției individuale multiple și datorită interacției moleculare în substanțe lichide sau solide nu sînt linii, ci benzi (vezi și A.3.6.1.).

Vibrațiile fundamentale se împart în *vibrații de valență* sau *de alungire* (se modifică distanța interatomică în direcția legăturii) și *vibrații de deformație*, la care se modifică unghiul de legătură. Vibrația de alungire a moleculelor biatomice este descrisă cu bună aproximație de legea lui Hook, dedusă pentru oscilația armonică a două bile legate între ele cu un arc :

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{K}{\mu}} \qquad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \qquad \text{[A.134]}$$

unde : μ — masa redusă ;

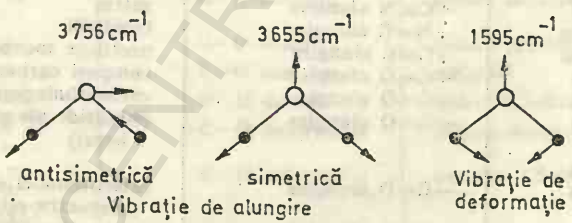
K — constanta de forță (măsura tăriei legăturii).

Această lege poate să servească și pentru explicarea poziției vibrațiilor de alungire în molecule biatomice. Frecvența oscilațiilor crește odată cu mărirea tăriei legăturii și cu micșorarea masei atomilor. În concordanță cu aceasta, crește și frecvența radiației absorbite, de exemplu, de la legătura C—C (<1200 cm^{-1}), la C=C ($\sim 1600 - 1700$ cm^{-1}) și la C≡C (~ 2200 cm^{-1}).

În mod asemănător, se deduc frecvențele de absorbție pentru legăturile O—H, N—H, C—H, S—H, precum și pentru O—H, O—D sau C—H, C—D și se pot compara cu datele din tabelul A.136.

În cazul maselor atomice apropiate, deformația unghiului de legătură necesită energie mai mică decît oscilația atomilor în direcția legăturilor și vibrațiile de alungire apar la frecvențe mai mari decît vibrațiile de deformație. Figura A.135 redă această situație pentru 3 vibrații proprii ale moleculei de apă (vezi și tabelul A.136).

Pe baza corelației dintre structură și spectrul de absorbție, arătată mai sus, se pot obține din spectre IR o serie de informații prețioase privind structura combinațiilor. S-a găsit că elementele structurale ca, OH, NH, CH, C=C, C≡C, C=O, NO_2 etc., prezintă absorbție specifică. Absorbția pentru vibrațiile fundamentale ale unei molecule ce conține asemenea grupări, deși participă toți atomii, va fi caracterizată de vibrația caracteristică a acestor grupări structurale, de unde și posibilitatea concluziilor pe baza spectrelor de absorbție. Absorbția specifică pentru o serie de elemente structurale este redată în tabelul A.136.



A.135. Vibrațiile proprii ale moleculei de apă

Este foarte important de știut că fiecare element structural prezintă absorbție în mai multe domenii spectrale, dat fiind că mai multe vibrații de alungire și de deformație sînt posibile în același timp. De obicei, există o „frecvență cheie", însoțită de absorbție în alte domenii. Pentru aprecierea faptului că este sau nu prezentă o grupare oarecare, este necesară identificarea tuturor liniilor caracteristice din spectru. Considerațiile din capitolul A.3.8., privind explicarea structurilor necunoscute, se bazează pe acest principiu.

Din poziția unei linii cheie, în cazul unei substanțe necunoscute, adesea se pot trage concluzii asupra naturii grupărilor și legăturilor din imediata vecinătate a grupării respective (efectul grupărilor învecinate, conjugare, legătură prin punți de hidrogen). Astfel, în cazul grupărilor OH și NH există deosebire între oscilațiile de valență „libere", adică gruparea nu participă la o legătură prin punte de hidrogen, și oscilații „legate", cînd există punte de hidro-

Tabelul A.136

Frecvenţe IR caracteristice pentru grupe şi lanţuri (schelete)

Nr. de undă[1]) în cm^{-1}	Tipul de vibraţie	Substanţe
3700... 3600 m (bandă intensă)	—O—H alungire (neasociat)	alcooli, fenoli, acizi, cetoalcooli, hidroxiesteri
3500...3300 s (bandă largă)	—O—H alungire (asociat)	
3550...3350 m	—N—H alungire (neasociat)	amine primare (2 benzi) şi secundare, amide
3500...3100 m	—N—H alungire (asociat)	
3300...3270 w	≡C—H alungire	acetilene monosubstituite
3350...3150 m—s (larg)	$-NH_3^{\oplus}$ alungire	clorhidraţii aminoacizilor, clorhidraţii aminelor
3300...2500 m (foarte larg)	—O—H alungire (asociat)	acizi carboxilici, chelaţi
3100...3000 m—w	=C—H alungire	aromatice, olefine
3000...2800 s—m	—C—H alungire	parafine, parafine ciclice
2962, 2872 s—m	$-CH_3$ alungire	parafine
2926, 2853 s—m	$-CH_2$ alungire	parafine
2900...2400 m	—O—D, —N—D alungire	amine, alcooli
2820	$-O-CH_3$ alungire	eter metilic
2820...2730 m	$N-CH_3$ alungire	N-metilamine
2820...2720 m	OC—H alungire	aldehide
2600...2550 w	—S—H alungire	mercaptani, tiofenoli
2300...2100 m—s	—C≡X alungire (X=C, N, O)	acetilene, nitrili, oxid de carbon
2270...2000 s	—Y=C=X, $-N_3$ alungire (Y = N, C; X = O, S)	izocianaţi, ulei de muştar, azide, cetone
2260...2190 w	—C≡C alungire	acetilene 1,2-disubstituite
2260 m	$-N\equiv N$ alungire	diazoderivaţi
2245...2220 s	—C≡N alungire	nitrili
2185...2120 m	—N=C alungire	izonitrili
2140...2100 m	—C≡C alungire	acetilene monosubstituite
1900...1600 s	—C=O alungire	compuşi carbonilici
1850...1740 s	—C=O alungire	carboxihalogenuri
1840...1780 s	—C=O alungire	anhidride ale acizilor carboxilici (2 benzi)
1780...1720 s		
1780...1750 s	—C=O alungire	esterii fenolici ai acizilor carboxilici, respectiv esteri vinilici
1760...1700 s	—C=O alungire	acizi carboxilici saturaţi
1750...1730 s	—C=O alungire	esterii alchilici ai acizilor carboxilici saturaţi
1730...1710 s	—C=O alungire	aldehide, cetone saturate, esteri, α, β-nesaturaţi şi esteri aromatici
1745 s	—C=O alungire	ciclopentanonă
1715 s	—C=O alungire	ciclohexanonă
1705 s	—C=O alungire	cicloheptanonă
1715...1680 s	—C=O alungire	aldehide aromatice şi α, β-nesaturate
1690...1630 s	—C=N alungire	oxime, azometine etc.
1690...1660 s	—C=O alungire	cetone aromatice şi α, β-nesaturate

[1] s = intens; m = mediu; w = slab.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabelul A.136 (continuare)

Nr. de undă[1]) în cm^{-1}	Tipul de vibrație	Substanțe
1680...1630 s	—C=O alungire	amidele acizilor carboxilici primare secundare și terțiare (bandă amidică I)
1660...1600 m	—C=C alungire	aromatice, olefine
1650...1620 m	$-NH_2$ deformație	amide primare (banda amidică II)
1650...1580 s	—N—H deformație	amine primare și secundare
1630...1615 m	H—O—H deformație	apă de cristalizare în hidrați
1610...1590 m	oscilație inelară	aromatice
1570...1510 m	—N—H deformație	amide acide secundare (banda amidică II)
1560 s	$-NO_2$ alungire	nitroalcani
1518 s	$-NO_2$ alungire	derivați nitro aromatici
1500...1480 m	oscilație inelară	aromatice
1480...1430 s—m	$-CH_3$ și $-CH_2$ deformație	hidrocarburi, esteri etc.
1420...1340 m—w	—OH deformație	alcooli, fenoli, acizi carboxilici
1390...1370 s	$-CH_3$ deformație	hidrocarburi
1360...1030 m—s	—C—N alungire	amide, amine
1350...1240 s	$-NO_2$ alungire	combinații nitro alifatice și aromatice
1335...1310 s 1200...1130 s	$-SO_2$ alungire	combinații organice sulfonilice
1290...1050 m—s	—C—O alungire	eteri, alcooli, lactone, cetali, acetali, fenoli
1250...1200 s	—C—O alungire	fenoli
1250...1180 s	—C—O alungire	esteri carboxilici saturați
1200...1150 s	—C—O alungire	alcooli terțiari
1150...1080 m	—C—O alungire	alcooli secundari
1050...1010 s	—C—O alungire	alcooli primari
1070...1030 s	—S=O alungire	sulfoxizi
970... 960 s	=C—H deformație	etilene 1,2-disubstituite (trans)
995... 985 s 915... 905 s	=C—H deformație	etilene monosubstituite
900... 860 m 810... 750 s 725... 680 s	=C—H deformație	benzeni 1,3-disubstituiți
885... 855 s	=C—H deformație	etilene 1,1-disubstituite
860... 800 s	=C—H deformație	benzen 1,4-disubstituit
780... 500 m—w	—C-halogen alungire	derivați halogenați aromatici și alifatici
770... 735 s	=C—H deformație	benzen 1,2-disubstituit
770... 730 s 710... 690 s	=C—H deformație	benzen monosubstituit
780... 720 m	—C—H deformație	normal-parafine avînd mai mult de 4 grupe CH_2
705... 550 m—w	—C—S alungire	combinații organice cu sulf (mercaptani, tioeteri etc.)
730... 680 m	=C—H deformație	etilene 1,2 disubstituite (cis)
670 s	=C—H deformație	benzen

gen cu o altă grupare. Vibraţiile de alungire legate ale grupărilor OH şi NH se recunosc prin faptul că sînt neclare, mai largi (vezi fig. A. 138, I şi II) şi faţă de cele „libere" sînt deplasate spre numere de undă mai mari.

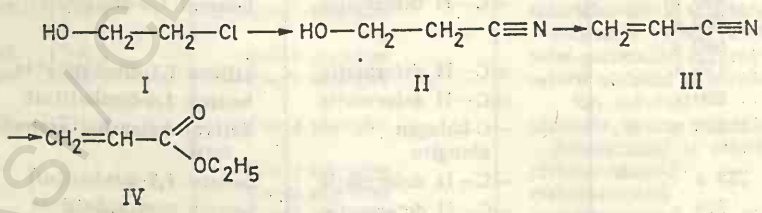
În domeniul 1400—700 cm^{-1}, spectrele în infraroşu sînt foarte complicate pentru majoritatea moleculelor organice şi atribuirea benzilor de absorbţie elementelor structurale individuale este foarte dificilă, cu toate că pentru identitatea moleculelor acest domeniu este cel mai important. Experienţa arată că se poate considera identică constituţia a două materiale (de exemplu, produsul natural şi analogul său sintetic), dacă spectrele în infraroşu în acest domeniu se suprapun total. Din aceste motive, acest domeniu se mai numeşte şi *„finger-print"* [1]).

În evaluarea spectrului IR al unei substanţe necunoscute se caută mai întîi scheletul hidrocarbonat. În acest scop se cercetează domeniile oscilaţiilor de alungire ale grupării C—H (3300—2800 cm^{-1}), apoi oscilaţiile de deformaţie C—H (1540—650 cm^{-1}) şi domeniul de vibraţie a scheletului (1700—600 cm^{-1}). Pe baza frecvenţelor găsite şi cu indicaţiile din tabelul A.136, în majoritatea cazurilor, se poate spune dacă este vorba de substanţe aromatice, olefinice, alifatice sau mixte aromatice-alifatice.

Substanţele aromatice şi olefinice se recunosc după vibraţia de alungire =C—H între 3100 şi 3000 cm^{-1} şi, de asemenea, după vibraţia de deformaţie =C—H între 650 şi 950 cm^{-1}. Pentru substanţele aromatice, caracteristică este vibraţia de inel la 1600 cm^{-1} şi 1500 cm^{-1}, iar în cazul olefinelor oscilaţia de alungire C=C mai puţin intensă, care se află la 1600—1660 cm^{-1} Substituţia nesimetrică a olefinelor măreşte intensitatea benzii. Uneori, din domeniul de vibraţie de deformaţie a grupei =C—H, pe baza numărului de benzi şi din poziţia lor, se pot deduce substituenţii benzenului (vezi tabelul A.136). Dacă dintr-un spectru lipsesc benzile caracteristice pentru olefine şi aromatice, dar apare absorbţie în domeniul 2800—2900 cm^{-1} (vibraţie de alungire C—H), este sigur că în probă există hidrocarburi alifatice. Dacă apar oscilaţii caracteristice pentru ambele clase, este vorba de substanţe mixte alifatice — aromatice (sau olefine).

În ordinea identificării moleculelor, după atribuirea scheletului hidrocarbonat se urmăresc frecvenţele caracteristice grupelor funcţionale. În acest sens este de mare utilitate cunoaşterea calitativă a compoziţiei, ca prin aceasta să se excludă de la bun început anumite grupe. Grupele O—H şi N—H se identifică relativ uşor după benzile lor intense între 3700 şi 3100 cm^{-1}, sistemele cu legături triple prin benzile între 2300 şi 2100 cm^{-1} (domeniu unde sînt puţine benzi), iar combinaţiile carbonilice prin absorbţie intensă între 1900 şi 1600 cm^{-1}.

Poziţia vibraţiei carbonilice este influenţată de substituenţii la atomul de carbon din carbonil. În domeniul lungimilor de undă scurte, peste 1740 cm^{-1}, absorb de obicei clorurile şi anhidridele acizilor carboxilici, precum şi combinaţiile carbonilice α-halogenate. Într-un domeniu mijlociu (1750—1700 cm^{-1}), absorb esterii acizilor carboxilici, aldehidele, cetonele, iar amidele acide şi combinaţiile analoage carbonililor cu heteroatom, ca azometinele, oximele (vibraţii de alungire C=N), absorb sub 1700 cm^{-1}. Trebuie reţinut că o conjugare a grupei carbonilice cu un rest nesaturat are ca efect deplasarea absorbţiei carbonilului spre numere de undă mai mici (~20 cm^{-1}), iar α-halogenoderivaţii, datorită efectului inductiv, deplasează absorbţia spre numere de undă mai mari. Valorile redate în tabelul A.136 sînt doar orientative abaterile în sus sau în jos sînt foarte dese. Un exemplu simplu pentru aplicarea spectroscopiei, în IR îl constituie urmărirea sintezei esterului acrilic din 1-clor-2-hidroxietan (vezi A.137).

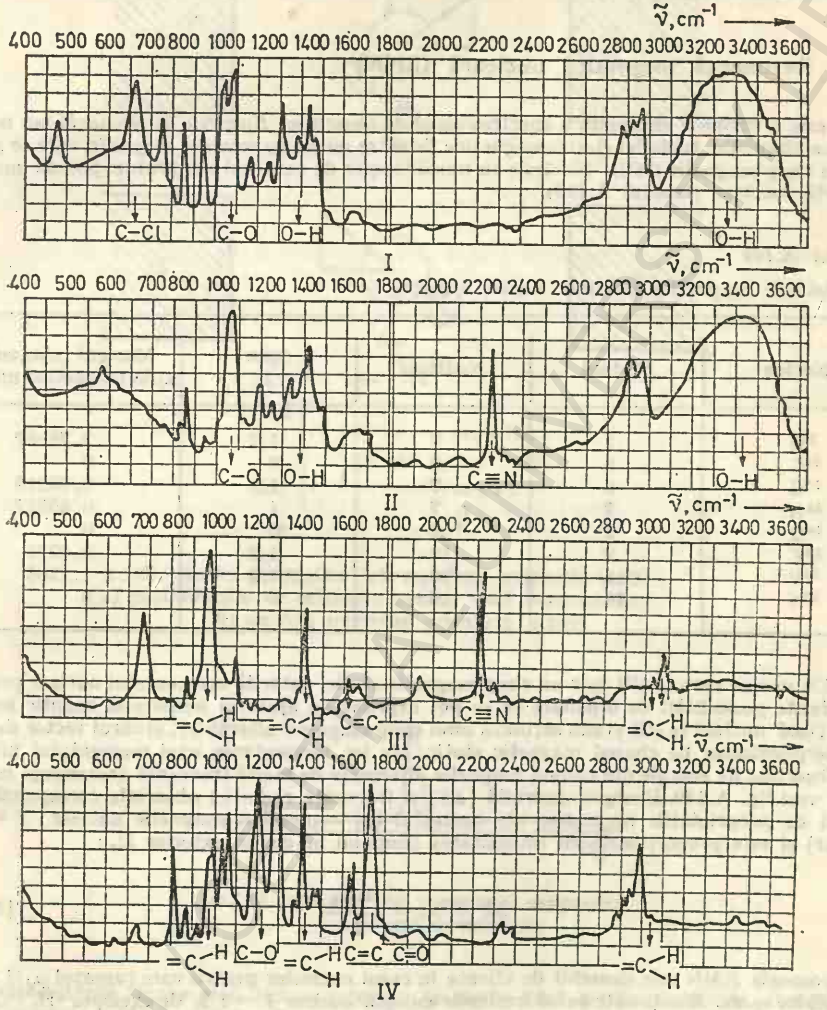


[A.137]

Spectrul 1-clor-2-hidroxietanului (fig. A.138, I) cuprinde, în afară de vibraţiile caracteristice pentru C—H şi schelet, liniile caracteristice grupei hidroxid (3360 cm^{-1}, vibraţii de alungire O—H, 1080 cm^{-1}, vibraţii de alungire C—O şi 1393 cm^{-1}, vibraţii de deformare O—H) şi legăturii C—Cl (663 cm^{-1}, vibraţie de alungire C—Cl).

[1]) amprentă digitală, l.engleză (N.T.)

Prin tratarea 1-clor-2-hidroxietanului cu cianură de potasiu, se obține β-hidroxi-propionitril (II), în al cărui spectru se regăsesc toate benzile caracteristice grupei hidroxi, dar lipsește banda de vibrație de alungire C—Cl. Se poate observa o nouă bandă la 2252 cm^{-1}, ce corespunde vibrației de alungire C≡N. Acrilonitrilul (III), obținut prin deshidratarea β-hidroxi-propionitrilului, are un spectru modificat. Benzile caracteristice grupei hidroxi lipsesc, apar numai



A.138. Spectre în infraroșu înregistrate cu un spectrograf UR-10 (VEB Carl Zeiss Jena)

benzi caracteristice elementului structural CH_2=CH— și anume : 1620 cm^{-1} (vibrație de alungire C=C) ; 3038 cm^{-1} și 3070 cm^{-1} (vibrație de alungire C—H caracteristică combinațiilor nesaturate) ; 1420 cm^{-1} și 980cm^{-1} (vibrație de deformație C—H a olefinelor cu grupare vinilică). Vibrația de valență C≡N, datorită influenței conjugării cu legătura dublă C=C, este coborîtă la 2230 cm^{-1}.

Spectrul IR al esterului acrilic (ce a luat naștere prin alcooliza acrilonitrilului) (IV) conține banda caracteristică esterilor, la 1735 cm^{-1} (vibrație de alungire C=O) și la 1205 cm^{-1}

(vibrație de alungire C—O). Banda pentru C≡N lipsește, existînd în continuare banda caracteristică grupei vinilice.

Legea Lambert-Beer este valabilă, în general, și pentru spectroscopia IR, motiv pentru care poate să fie utilă în determinările cantitative ale componenților unui amestec (benzile caracteristice ale componenților trebuie să fie distanțate între ele). Este posibilă analiza cantitativă, chiar și la compuși foarte asemănători din punct de vedere chimic (de exemplu, izomerii hexaclorciclohexanului).

3.6.3. Rezonanță magnetică nucleară (RMN)

RMN este o variantă deosebită a spectroscopiei de absorbție. *Spectrele de rezonanță* iau naștere în urma absorbției radiației electromagnetice de către *nuclee cu moment magnetic*, care se găsesc într-un cîmp magnetic static. Nucleele cu număr impar de neutroni sau protoni posedă moment magnetic nuclear (tabelul A.139).

Tabelul A.139

Proprietățile magnetice ale unor nuclee atomice

Nucleu	Protoni	Neutroni	Spin I	Moment magnetic μ_I, în magnetoni nucleari
^{1}H	1	0	1/2	2,79267
^{12}C	6	6	0	0
^{13}C	6	7	1/2	0,70216
^{14}N	7	7	1	0,40357
^{16}O	8	8	0	0
^{19}F	9	10	1/2	2,6275
^{31}P	15	16	1/2	1,1306
^{32}S	16	16	0	0

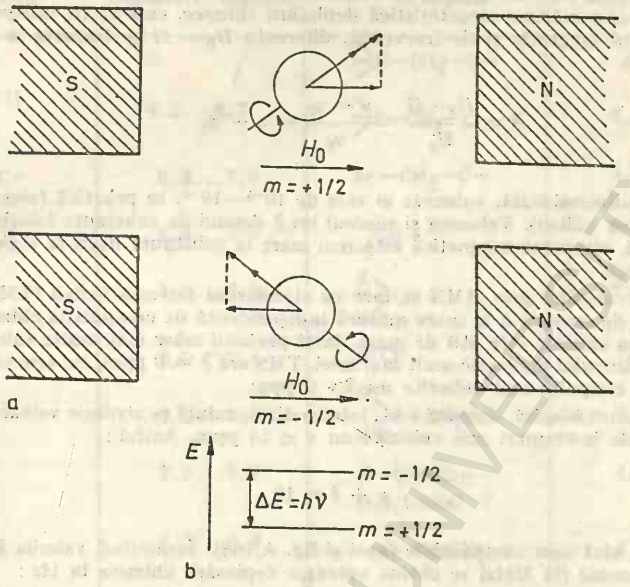
Un nucleu care se află într-un cîmp magnetic static, datorită momentului nuclear propriu, are diferite posibilități de orientare ce se pot exprima cu ajutorul numărului cuantic nuclear m_I[1]). Dacă nucleul se află și sub acțiunea unui cîmp magnetic alternativ, al cărui vector de cîmp este perpendicular pe cîmpul magnetic static, are loc reorientarea axei momentului nuclear, prin absorbție de energie din cîmpul magnetic alternativ de înaltă frecvență (rezonanță magnetică); vezi fig. A.140. Energia absorbită (ΔE) și frecvența radiației absorbite corespunzătoare depind de proprietățile magnetice ale nucleului (μ_I — moment magnetic nuclear; I = spin nuclear) și este proporțională cu intensitatea cîmpului magnetic exterior H_0:

$$\Delta E = h\nu = \frac{\mu_I H_0}{I} \qquad [A.141]$$

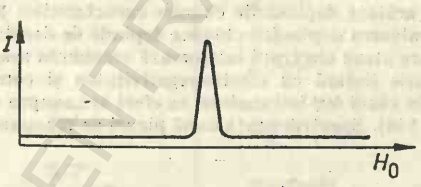
Spectroscopia RMN este deosebit de eficace în cazul nucleelor pentru care raportul μ_I/I și ΔE sînt relativ mari. Acesta este cazul nucleelor cu spin nuclear $I = 1/2$, de exemplu ^{1}H, ^{13}C, ^{15}N, ^{19}F și ^{31}P (vezi tabelul A.139 și ec. [A.141]). Dimpotrivă, nu pot fi identificate elementele foarte frecvente în compușii organici, ca ^{12}C, ^{16}O și ^{32}S, al căror spin nuclear este zero. Cercetarea rezonanței se face prin introducerea substanței (lichid sau soluție) într-un cîmp magnetic static H_0. Substanța este înconjurată cu o bobină de inducție în care ia naștere un cîmp magnetic alternativ de frecvență înaltă, ν. Intensitatea cîmpului H_0 se variază pînă la apariția rezonanței (vezi mai jos) și în acest moment proba absoarbe energie din cîmpul alternativ, ceea ce este indicat de modificarea curentului care este folosit la realizarea cîmpului alternativ. Modificarea de curent (*semnal de rezonanță*) se măsoară sau se înregistrează, obținînd spectrul RMN (fig. A.142).

[1]) m_I poate lua valori de la I, $I-1$ ... la $-I$.

Măsurarea rezonanței nucleare se poate face și cu H_0 constant, variind frecvența cîmpului alternativ (vezi cc. [A.141]). Frecvența radiațiilor absorbite în rezonanță magnetică este de ordinul 1—50 MHz (unde radio), la un cîmp magnetic exterior de 10^4 Gauss. Rezoluția maximă a aparatelor bune este de 0,1—0,2 Hz. Limita inferioară de detecție este circa 10^{18} nuclee magnetice.



A.140. Nuclee magnetice într-un cîmp magnetic static:
a) posibilitățile de orientare pentru axul momentului;
b) energia nucleelor orientate diferit



A.142. Spectrul de rezonanță magnetică nucleară (schematic)

Constatările făcute pînă aici se refereau la nuclee fără înveliș electronic. Dat fiind că există aproape totdeauna un înveliș electronic, acesta slăbește intensitatea cîmpului magnetic în apropierea nucleului (ecranare diamagnetică):

$$H_{eff} = H_0 - \sigma H_0 \qquad [A.143]$$

unde σ este ecranarea magnetică.

Semnalul de rezonanță la un nucleu ecranat deci, apare la intensități mai mari ale cîmpului magnetic exterior, decît la un nucleu neecranat. Acest efect se numește *deplasare chimică*, pentru că depinde de electroni, deci de caracterul chimic al atomilor.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În practică, deplasarea chimică (Δ) se raportează la semnalul unei substanțe etalon S, ce se adaugă în soluție (standard intern). Ca măsură a deplasării chimice se dă, simplu, diferența dintre intensitățile cîmpurilor de rezonanță, respectiv diferența dintre frecvențele de rezonanță ale substanței de cercetat și etalonului ($H - H_S$, respectiv $\nu - \nu_S$). Această diferență pentru protoni poate avea valori pînă la 2000 Hz pentru frecvența uzuală de 100 MHz (vezi cc. [A. 146]). Ea este proporțională cu frecvența și intensitatea cîmpului magnetic exterior.

Pentru a avea o mărime caracteristică deplasării chimice, care să fie independentă de intensitatea cîmpului magnetic și de frecvență, diferența $H_S - H$ se împarte la H_0, respectiv $\nu - \nu_S$ la ν_0:

$$\delta = \frac{H_S - H}{H_0} = \frac{\nu - \nu_S}{\nu_0} = \sigma - \sigma_S \qquad [A.144]$$

Mărimea δ este adimensională, valoarea ei este de $10^{-5}-10^{-7}$, în practică folosind unități de 10^{-6} ppm (părți per milion). Valoarea și semnul lui δ depind de substanța folosită ca etalon. δ este negativ, dacă ecranarea magnetică este mai mare la substanță decît la etalon, și pozitiv în situația inversă.

Cercetarea protonilor prin RMN se face cu standardul tetrametilsilan (TMS), care are o singură frecvență de rezonanță în mare măsură independentă de compoziția chimică a soluției. În plus, deplasarea chimică este atît de mare, încît protonii celor mai multe substanțe absorb la intensități ale cîmpului magnetic mult mai mici. TMS are $\delta = 0$ ppm, iar semnalele care apar la intensități ale cîmpului mai coborîte au $\delta > 0$ ppm.

Într-o altă scară folosită — scara τ —, tetrametilsilanului i se atribuie valoarea de 10 ppm, iar toate semnalele la cîmpuri mai coborîte au $\tau < 10$ ppm. Astfel:

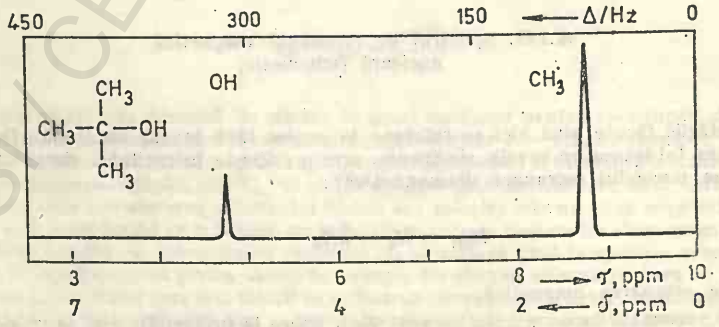
$$\tau + \delta = 10 \qquad [A.145]$$

și cele două scări sînt ușor comparabile (vezi și fig. A.148). Înmulțind valorile δ date în ppm cu frecvența de emisie (în MHz) se obține valoarea deplasării chimice în Hz:

$$\Delta(\text{Hz}) = \delta(\text{ppm}) \cdot \nu(\text{MHz}) \qquad [A.146]$$

De obicei, deplasarea chimică se exprimă în ppm (scala δ sau τ) iar constanta de cuplaj (vezi mai jos) se dă în Hz.

În tabelul A.147 sînt arătate deplasările chimice caracteristice pentru o serie de elemente structurale. Se observă că valoarea deplasării chimice depinde de densitatea de electroni din jurul protonilor: substituenții care atrag electroni micșorează ecranarea magnetică, donorii în schimb o măresc, existînd o variație liniară cu electronegativitatea și constanta Hammett (σ) (vezi C.4.2.). Se va exemplifica în cazul *terț*-butanolului ce efect are asupra spectrului RMN ecranarea diferită a protonilor (fig. A.148). Spectrul arată două picuri de rezonanță ce provin de la nucleele



A.148. Spectre RMN pentru terț-butanol

Tabelul A.147

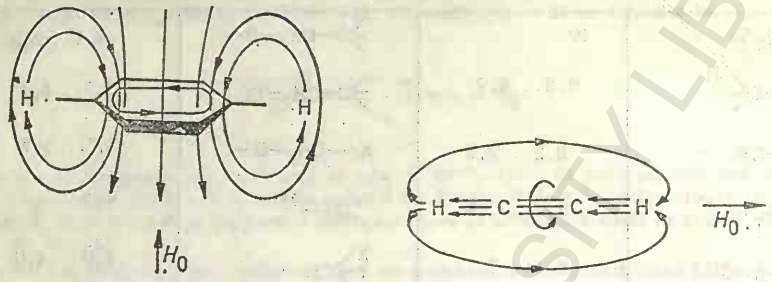
Deplasarea chimică raportată la tetrametilsilan (TMS)[1]

Gruparea	Deplasare chimică	Gruparea	Deplasare chimică
$(CH_3)_4Si$	10	$\rangle C-CH_2-O-$	6,7...5,5
$CH_3-C\langle$ [2]	9,2...8,7	$\rangle C-CH_2-Cl$	6,7...6,3
$CH_3-C\equiv C-$	8,2...7,9	$Ar-CH_2-O-$	5,7...4,7
$CH_3-C=C\langle$	8,4...7,9	$\rangle CH-$ [2]	8,7
$CH_3-C=O$	8,1...7,3	$\begin{matrix}X\\Y\\X\end{matrix}\rangle CH$	8,0...4,0
CH_3-S-	8,0...7,4	$\equiv CH$	7,6
CH_3-Ar	7,9...7,3	$\begin{matrix}R\\H\end{matrix}\rangle C=CH_2$ (a) (b)	a: 5,3...5,0 b: 4,2...4,4
$CH_3-N\langle$	7,9...6,9	$R-CH=CH-$ (cis/trans)	4,5
CH_3-O-	6,7...6,0	$=C-C=CH_2$	4,7...4,3
$CH_3-O-C=O$	6,4	$Ar-SH$	7,2...6,4[5]
CH_3-I	7,8	C_6H_5-OH	5,5[3],[5]
CH_3-Br	7,3	$R-OH$	9,3...4,5[4],[5]
CH_3-Cl	6,95	$Ar-H$	1...4
CH_3-F	5,7	C_6H_6	2,73
CH_3-NO_2	5,7	$R-C(=O)-H$	0,3...−0,1
$-CH_2-$ [2]	8,0...8,5	$R-C(=O)-OH$	0,3...−3,0[5]
$\rangle C-CH_2-C=$	8,9...7,6	$\rangle C=N-OH$	1,2...−0,2[5]
$\rangle C-CH_2-S-$	7,6...7,0	$\rangle C=C-OH$	−5...−6[5]
$\rangle C-CH_2-N\langle$	7,7...6,4		
$\rangle C-CH_2-Ar$	7,3...6,7		

[1]) O tratare cuprinzătoare despre deplasarea chimică a protonilor în molecule organice este făcută de Nukuda, K., *Analyt. Chem.* 35 (1963), 1892.
[2]) În hidrocarburi saturate.
[3]) monomer
[4]) Poziția semnalului (picului) depinde de gradul de asociere a moleculelor
[5]) Semnalul dispare prin amestecarea probei cu D_2O.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

protonilor din grupa OH și respectiv din grupările CH_3. Protonii din grupările metilice sînt mai puternic ecranați decît protonul din grupa hidroxilică și picul apare la cîmp mai intens. Intensitatea (suprafața) semnalelor corespunde numărului de protoni din grupare. În cazul de față raportul lor este de 1 : 9.



A.149. Curenți inelari în molecula de benzen și acetilenă

În afară de densitatea de electroni, există încă o serie de factori care influențează valoarea deplasării chimice, de exemplu, în cazul protonilor, vecinătatea legăturilor π (vezi tabelul A.147). Protonii din acetilene au deplasări chimice mult mai mari, iar protonii din benzen cu mult mai mici decît protonii din olefine. Cauza valorii τ scăzute la protonii din benzen se explică prin curentul inelar ce este indus în sistemul de electroni π din nucleul aromatic, al cărui cîmp magnetic se suprapune cîmpului exterior. Se observă din fig. A.149 că acest curent indus în planul ciclului mărește intensitatea efectivă a cîmpului magnetic exterior, ceea ce duce la absorbție în domeniul intensităților mai coborîte ale cîmpului exterior. În acetilene, situația este inversă.

În anumite situații, spectrele de rezonanță de înaltă rezoluție pot fi mult complicate, în același timp mai ușor de evaluat în urma unui alt fapt. De multe ori semnalele ce apar conform ecranării la diferite intensități de cîmp, sînt în continuare scindate în dubleți, tripleți etc. Această scindare apare atunci cînd în vecinătatea protonului, de exemplu, există unul sau mai multe nuclee magnetice, al căror cîmp magnetic mărește sau micșorează intensitatea cîmpului magnetic exterior, în funcție de orientarea spinului propriu (vezi fig. A.140). Astfel, de exemplu, cînd un proton este în vecinătatea imediată a unui alt proton, al cărui spin magnetic este $m_I = +1/2$, respectiv $-1/2$, vor apare două contribuții de cîmp magnetic cu valori diferite, care vor acționa asupra protonului în cauză. În acest caz, pentru protonul considerat, va apare un dublet. De fapt, prin aceste interacții spin-spin apare încă o rezonanță la scară mai mică. Modificările de cîmp provocate de acest efect sînt în general mici și valoarea scindării semnalului este numai de cîțiva Hz. Această valoare depinde de dispunerea spațială a atomilor din moleculă și de vecinătatea celor doi protoni. Efectul interacției spin-spin scade rapid cu creșterea distanței dintre nucleele ce se cuplează. De regulă, nu se mai simte această influență, la distanțe mai mari de 3—4 legături. Protonii care se află în vecinătăți chimice (magnetice) identice nu duc la scindarea semnalului.

O măsură a interacției spin-spin o constituie *constanta de cuplare* J, ce se exprimă prin distanța dintre linii, în Hz. Această constantă, spre deosebire de deplasarea chimică, este independentă de cîmpul exterior. Diferența între cele două efecte, deplasarea și cuplarea, crește cu mărirea frecvenței de emisie a spectrografului. Din valoarea lui J se pot trage concluzii asupra poziției nucleelor cuplate. În tabelul A. 150 sînt redate cîteva elemente structurale cu constantele de cuplare corespunzătoare.

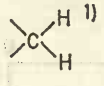
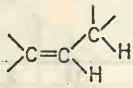
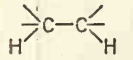
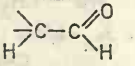
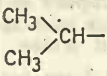
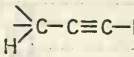
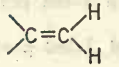
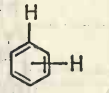
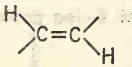
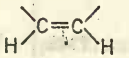
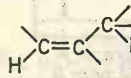
Numărul scindărilor ce pot apare datorită interacției spin-spin, denumită multiplicitate (M), depinde de numărul nucleelor (n_1, n_2, ...) și de momentul de spin nuclear (I) al nucleelor necchivalente din punct de vedere magnetic, care participă la interacție. Astfel, se poate scrie [1]:

$$M = (2n_1I + 1)(2n_2I + 1)\ldots \qquad [A.151a]$$

[1]) Deduceți scindarea semnalului unui proton cuplat cu un atom D($I = 1$), $^{14}N(I = 1)$, $^{15}N(I = 1/2)$, ^{19}F $(I = 1/2)$!

Tabelul A.150

Constanta de cuplare J la protonii legați de atomul de carbon

Element de structură	J/Hz	Element de structură	J/Hz
 [1]	10...20		4...10
	2..9		1...3
CH_3-CH_2-	6,7...7,2		
	5,7...6,8		2...3
	0...3,5		*o* 7...10 *m* 2...3 *p* 1
	11...18	Ciclohexan a-a [2]	8...10
		a-e	2...3
	6...14	e-e	2...3
	0,5...2		

[1]) cei doi protoni nu sînt echivalenți

[2]) vezi D.3.1.3.

respectiv, pentru un singur fel de nuclee cuplate,

$$M = 2nI + 1 \qquad [A.151b]$$

și pentru hidrogen ($I = 1/2$),

$$M = n + 1 \qquad [A.151c]$$

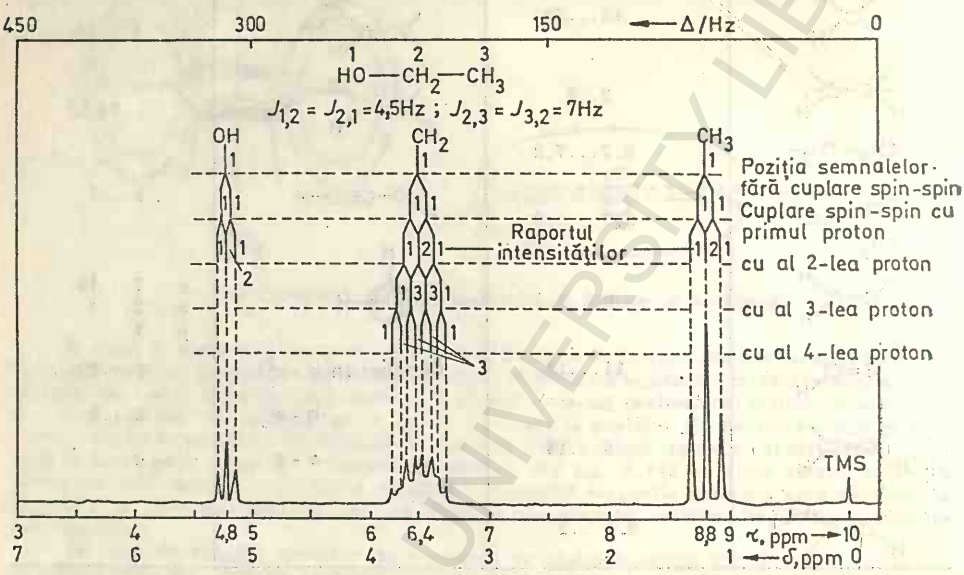
O grupare CH scindează absorbția unui proton echivalent învecinat într-un dublet, gruparea CH_2 în triplet, iar CH_3 în cvartet.

Intensitățile (suprafețele; cu aproximație, înălțimile) semnalelor se corelează între ele asemănător cu coeficienții unui binom la puterea n: dublet 1 : 1; triplet 1 : 2 : 1; cvadruplet 1 : 3 : 3 : 1 etc.

Pentru a avea o idee clară despre situația cuplărilor și intensităților într-o interacție spin-spin, în figura A.152 este redat spectrul etanolului. Cele trei feluri de protoni, OH, CH_2, CH_3, sînt așezați în vecinătăți diferite din punct de vedere chimic; astfel, vor apare trei semnale de bază. Protonul din OH se găsește, în plus, și sub influența celor doi protoni din CH_2. Sub influența unuia din protonii CH_2, pentru protonul din OH va apare un dublet avînd semnalele diferențiate cu 4,5 Hz ($J_{1,2} = 4{,}5$ Hz), iar datorită celui de al doilea proton din CH_2 dubletul se scindează încă o dată și astfel apar patru semnale. Dat fiind că la această ultimă scindare constanta de cuplare este tot 4,5 Hz, cele două semnale din mijloc se vor suprapune ca poziție și intensitate, dînd un triplet 1 : 2 : 1. Acest rezultat se regăsește și în baza ec. [A.151c]. Valoarea ppm a semnalului din mijloc corespunde deplasării chimice a unui proton, fără influențe. În mod identic, prin interacția protonilor din CH_3 cu cei din CH_2, rezultă un triplet cu intensitatea 1 : 2 : 1. Protonii din CH_2 se cuplează de asemenea cu protonii

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

din CH_3 și astfel în final se va obține un cvartet cu intensitatea 1 : 3 : 3 : 1. Datorită influenței cîmpului generat de protonul din OH, semnalul de cvartet scindează încă o dată în dublet ($J = 4{,}5$ Hz). Din cauza valorilor diferite pentru $J_{2,3}$ și $J_{1,2}$, semnalele nu se suprapun și va apare un octet, avînd raportul dintre intensitățile liniilor dat de [A.151a]. După cum se vede din fig. A.152, cuplările mutuale se recunosc după valoarea identică a constantei de cuplare : $J_{1,2} = J_{2,1}$; $J_{2,3} = J_{3,2}$.



A.152. Spectrul RMN de înaltă rezoluție pentru etanol foarte pur (în prezența acizilor sau a urmelor de apă OH—CH_2 nu mai apare) ; frecvență de emisie 60 MHz

La unele spectre, frecvent, este greu de identificat cuplarea a doi protoni, numai pe baza constantelor de cuplare, respectiv, repartizarea intensității semnalelor. Aparatele moderne de RMN fac această identificare pe baza așa-zisei „rezonanțe duble", care constă în suprimarea cuplării unui proton prin aplicarea din exterior a frecvenței de rezonanță a unuia dintre protonii cuplați. Absorbția de energie în acest caz duce la inversarea foarte rapidă a spinului protonului și astfel, scindarea semnalelor este îndepărtată.

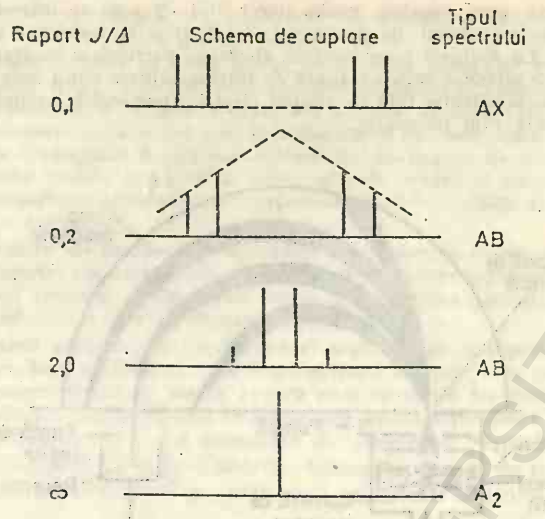
În funcție de raportul dintre deplasarea chimică Δ și constanta de cuplare J, se deosebesc diferite tipuri de spectre. Dacă $\Delta > J$, nucleele cuplate se notează cu litere din alfabet îndepărtate între ele, de exemplu, A, X ; în cazul cînd $\Delta \sim J$, se aleg litere învecinate, A, B. Numărul nucleelor echivalente se notează cu cifre ca index.

Deduceți tipul de spectru pentru iodura de etil și indicați natura scindării, precum și distribuția intensităților în multipleți !

La cuplări de tip A_xB_y scindările sînt mai puțin evidente decît la cele de tip A_xX_y ; astfel, la un spectru AB repartiția semnalelor nu respectă distribuția binomială. Se observă așa-zisul „efect de acoperiș", adică intensitatea semnalelor interne ale multipletului se mărește pe seama semnalelor externe (fig. A.153). Acest efect permite recunoașterea semnalelor comune și interpretarea corectă a spectrului.

În cazul cînd o substanță conține trei protoni echivalenți, care participă la cuplare, pentru notarea lor se folosesc trei litere din alfabet, pe baza principiului arătat mai sus, de exemplu $A_xM_yX_z$ este un spectru în care $\Delta > J$.

Pe baza figurilor A.148 și A.152, explicați tipurile de spectre ale terț-butanolului și etanolului !



A.153. Schema de cuplare a doi protoni în funcție de raportul J/Δ

3.7. Spectroscopie de masă

Spectroscopia de masă este un procedeu analitic prin care substanța de cercetat aflată în stare de gaz, este ionizată și fragmentată într-o încăpere cu vid înaintat (10^{-6} torr). După ionizare, particulele încărcate sînt accelerate într-un cîmp electric, apoi separate într-un cîmp magnetic, pe baza raportului masă : sarcină și înregistrate corespunzător intensității. Ionizarea moleculelor se face prin bombardare cu electroni, rezultînd molecule încărcate sub formă de radicali cationici (vezi [A.154a]). Dacă molecula primește mai multă energie decît cea necesară ionizării — potențialul de ionizare a moleculelor fiind 8—15 eV—, ea se fragmentează. Energia electronilor se alege suficient de mare (50—70 eV), pentru ca ciocnirile să ducă la fragmentarea moleculelor, obținînd spectre independente de energia transmisă, bine reproductibile. Reacțiile posibile ale unei molecule ABC, în aceste condiții, sînt redate în schema A.154 :

Ionizare: $ABC + e \longrightarrow ABC^{\oplus} + 2e$ [A.154a]

Fragmentare: $ABC^{\oplus} \longrightarrow A^{\oplus} + \cdot BC$ respectiv $BC^{\oplus} + A\cdot$ A.154b]
sau $C^{\oplus} + AB\cdot$ respectiv $AB^{\oplus} + C\cdot$

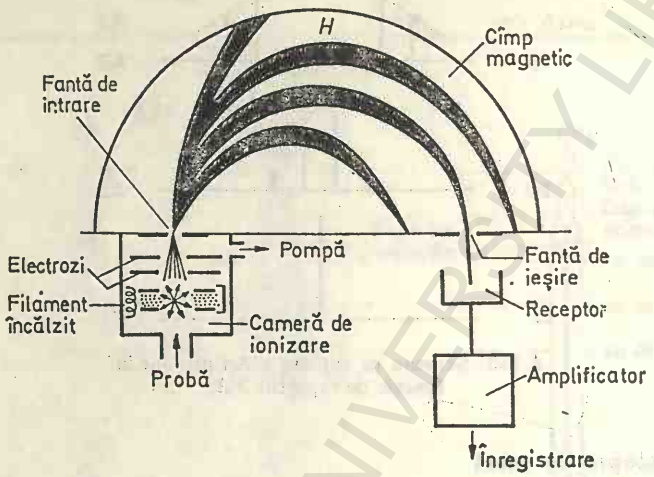
Transpoziție: $ABC^{\oplus} \longrightarrow AC^{\oplus} + B\cdot$ [A.154c]

Ciocnire ion-moleculă $ABC^{\oplus} + ABC \longrightarrow ABCA^{\oplus} + \cdot BC$ [A.154d]

La ionizare se formează de preferință ioni — molecule sau fracțiuni ionice pozitive — — și particule neîncărcate, de ex. radicali. Probabilitatea formării ionilor negativi în condițiile arătate este de 10^4 ori mai redusă [1]).

[1]) Electronii termici săraci în energie (2—1 eV) pot fi captați de molecule ducînd la formarea ionilor moleculari negativi. Această metodă este folosită la determinarea masei moleculare, dat fiind că din cauza energiei reduse a electronilor reacțiile de fragmentare sînt foarte reduse.

Pentru realizarea unui spectru, proba (circa 0,1—2 mg) se introduce în camera de ionizare vidată a spectroscopului de masă (fig. A.155) și se ionizează cu ajutorul unui fascicul de electroni. Cu ajutorul unor cîmpuri electrice, particulele încărcate pozitiv se accelerează și focalizate se introduc printr-o fantă de intrare într-un cîmp magnetic cu intensitate constantă, orientat perpendicular față de cîmpul electric (particulele neîncărcate se evacuează din camera de ionizare prin pompare).



A.155. Schema unui spectroscop de masă

În cîmpul magnetic, ionii sînt dirijați pe o traiectorie circulară a cărei rază depinde de sarcina e, masa m și viteza v a ionului la intrarea prin fantă și de intensitatea cîmpului magnetic H:

$$r = \frac{2mU}{eH} \qquad [A.156]$$

unde U este tensiunea cîmpului accelerator.
Ionii vor descrie traiectorii circulare cu raze diferite, în funcție de raportul dintre masa și sarcina lor, fapt pe care se bazează efectul de separare al spectroscopului de masă. Modificînd tensiunea de accelerare la un cîmp magnetic constant sau invers, conform ecuației [A.156], se modifică raza traiectoriei și ionii ies pe rînd prin fanta de ieșire, fiind captați de un captator ionic unde își pierd sarcina. Reprezentarea curentului ionic în funcție de tensiunea de accelerare dă spectrele de masă, tensiunea necesară fiind proporțională cu numărul de masă m/e, iar curentul ionic cu cantitatea din diferiții ioni (fig. A.157a).

Spectrul de masă poate fi obținut și fără modificarea tensiunii sau a cîmpului, folosind înregistrarea pe film a tuturor ionilor în același timp (spectrograf de masă), înnegrirea fiind proporțională cu cantitatea din fiecare ion (fig. A.157b). Spectrele de masă înregistrate sînt redate grafic (spectru de linii) sau tabelate, unde intensitatea liniilor se dă în procente, față de linia cea mai intensă (picul de bază) (fig. A.157b).

Picul molecular are numărul de masă cel mai mare, reacții bimoleculare (datorită vidului înaintat din aparat) nefiind practic posibile, mărirea moleculei este puțin probabilă. Picul molecular corespunde astfel masei ionului molecular și redă exact masa moleculară a substanței cercetate[1]). Moleculele se deosebesc de fragmente prin faptul că, substanțele organice cu

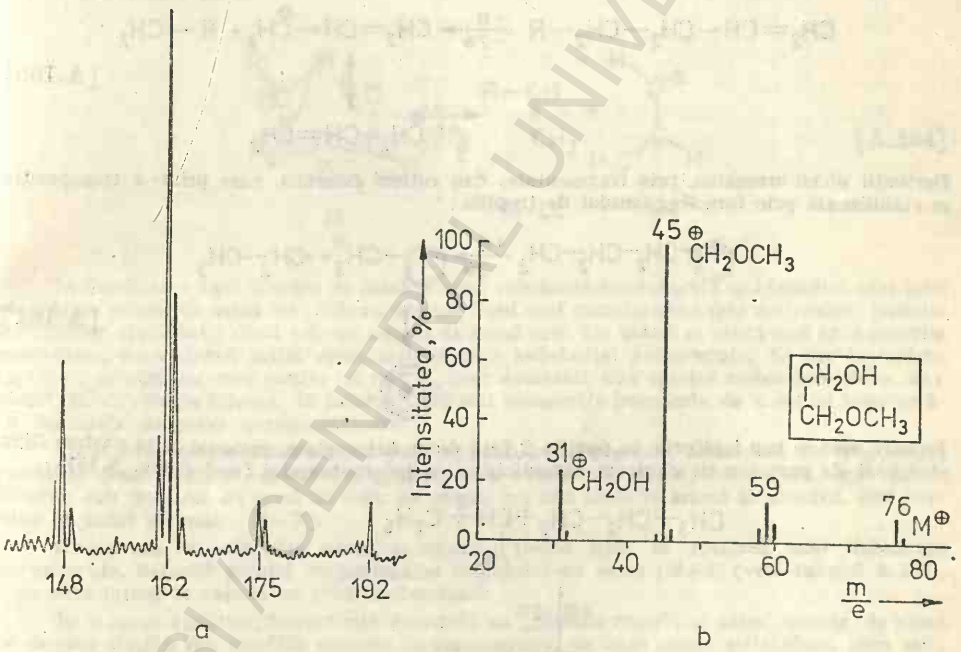
[1]) Cu ajutorul spectrografelor de masă cu mare rezoluție, determinarea maselor moleculare se poate face pînă la a patra zecimală, valoare ce permite determinarea exactă a formulei chimice a substanței cercetate.

elementele C, H, N, O, S și halogeni au totdeauna un număr de masă impar, dacă conțin un număr impar de atomi de azot. Explicați acest lucru!

Picuri moleculare intense se obțin atunci cînd ionul molecular în cauză este stabilizat prin efecte electronice. Astfel, spectrul combinațiilor aromatice are picuri moleculare întinse, în timp ce în seria substanțelor alifatice ele sînt foarte slabe. În cazul substanțelor alifatice, intensitatea liniilor descrește de la hidrocarburile primare, la cele secundare și terțiare, dat fiind că în această ordine fragmentările sînt mai favorizate. În funcție de stabilitatea crescîndă a substanțelor, se poate stabili următoarea serie: alcooli $\prec$ acizi $\prec$ amine $\prec$ esteri $\prec$ eteri $\prec$ $\prec$ hidrocarburi neramificate $\prec$ combinații carbonilice $\prec$ cicluri alilice $\prec$ olefine $\prec$ olefine cu legături conjugate $\prec$ aromatice.

Picurile moleculare ale fracțiunilor sînt adesea înconjurate de picuri cu intensități mai mici aparținînd izotopilor. Repartiția intensităților în aceste picuri oglindește raportul izotopilor în elementul natural (tabelul A.158). Distribuția intensităților permite determinarea compoziției chimice a substanței (vezi și literatura originală).

Analiza structurii substanțelor (moleculelor) organice se face prin interpretarea spectrelor de fragmentare. Ionii moleculari nu se fragmentează arbitrar, ci pe calea energiei minime, printr-o scindare monomoleculară, motiv pentru care spectrele fracțiunilor sînt specifice și reproductibile. Prezicerea fragmentărilor se poate face pe baza reacțiilor de piroliză; în cazul de față, reacțiile de fragmentare sînt provocate de „electroni". Probabilitatea fragmentării moleculelor este dependentă de tăria legăturilor intramoleculare și de posibilitățile de stabilizare ale fracțiunilor. Ionii rezultați se stabilizează prin efecte inductive și mezomere, ca în



A.157. Spectre de fragmentare: a) spectru înregistrat (parțial); b) spectru de linii al eterului monometilic al etilenglicolului

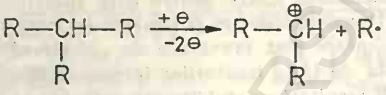
reacțiile chimice (vezi și D.2.2.2.). Fracțiunile cu stabilitate mare se formează cu preferință și apar în spectrul de masă cu intensitate remarcabilă. Uneori, ele au un număr de masă specific și sînt considerate *fracțiuni cheie*, contribuind la explicarea spectrelor și la elucidarea structurilor.

Tabelul A.158
Raportul izotopilor unor elemente

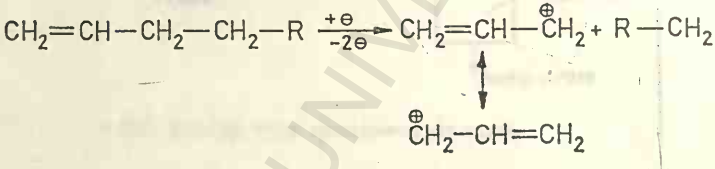
Carbon	^{12}C	^{13}C	98,88 : 1,12
Hidrogen	^{1}H	^{2}H	99,984 : 0,016
Azot	^{14}N	^{15}N	99,62 : 0,38
Oxigen	^{16}O	^{18}O	99,76 : 0,20
Sulf	^{32}S	^{34}S	95,00 : 4,42
Clor	^{35}Cl	^{37}Cl	75,53 : 24,47
Brom	^{79}Br	^{81}Br	50,54 : 49,46

În cele ce urmează, se vor da cîteva reguli generale privind formarea fragmentelor.

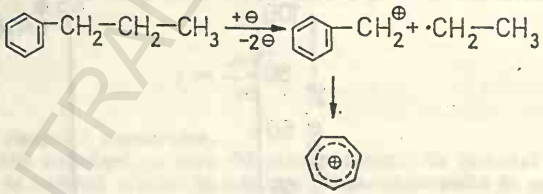
Hidrocarburile saturate se fragmentează de preferință în locurile unde lanțul se ramifică, dînd ioni de carboniu secundari și terțiari stabilizați (vezi D.2.2.2.), a căror intensitate crește de la secundari la terțiari. Explicați de ce legătura C—C se rupe mai repede decît o legătură C—H!


[A.159]

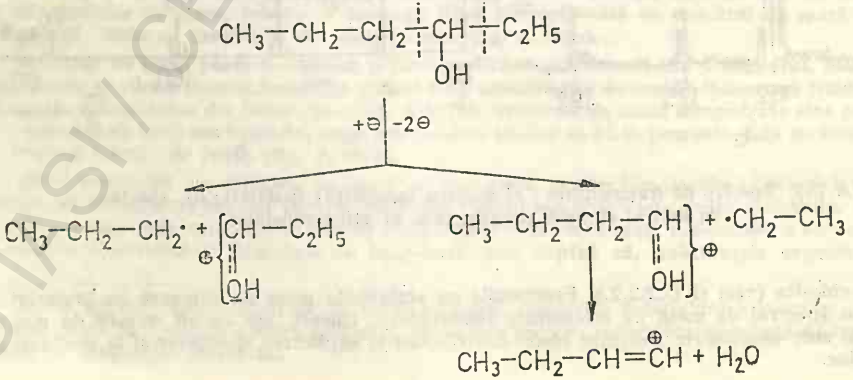
Legăturile duble implică formarea fracțiunilor alilice care conduc la ioni de alilcarboniu stabilizați:


[A.160]

Derivații alchil-aromatici, prin fragmentare, dau cationi benzilici, care printr-o transpoziție se stabilizează prin formarea ionului de tropiliu:

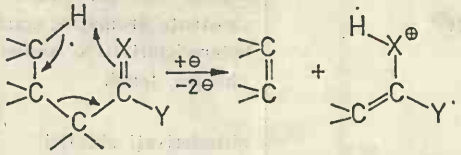

[A.161]

Relativ ușor se rup legăturile în poziția β față de un heteroatom, cationul ce ia naștere fiind stabilizat de perechea de electroni neparticipanți a heteroatomului (vezi și fig. A.157):


[A.162]

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Adesea, se observă eliminarea unei molecule neutre, săracă în energie, ca, H_2O, CO_2, CO, H_2S sau NH_3, cum este arătat și în [A.162]. Fracționarea unui ion molecular poate să aibă loc concomitent cu o transpoziție, cum este figurat și în [A.163]. Aceste reacții necesită consum mic de energie, fiind vorba în majoritatea cazurilor de formarea unor molecule neutre, sărace în energie, și a unor fracțiuni stabilizate. Principiul de bază al transpozițiilor, formal, corespunde pirolizei esterilor ciclici din chimia organică preparativă (vezi D.3.2.). Atomul de hidrogen din poziția γ se rupe și se prinde de un atom acceptor și, trecînd printr-o stare intermediară ciclică, se elimină o olefină (transpoziție McLafferty):

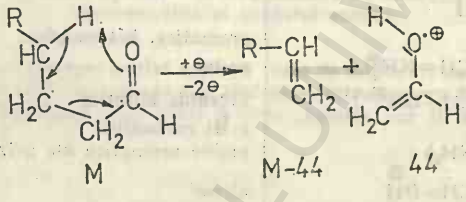


[A.163]

X = CH_2, O, S, NR

Y = H, Alchil, Aril, OR, SR, NR_2

Aldehidele alifatice prezintă un pic foarte intens la M-44 (număr de masă 44) în urma fracționării și transpoziției:



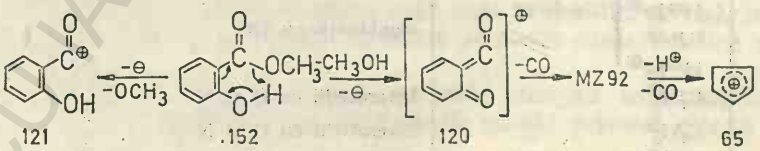
[A.164]

În descifrarea unui spectru de masă al unei substanțe necunoscute se identifică mai întîi picurile cu număr de masă mai ridicat, acestea fiind mai caracteristice (pic molecular, picurile fracțiunilor stabilizate) decît cele cu număr de masă mic. De obicei se caută mai întîi picurile moleculare, determinînd astfel masa moleculară a substanței necunoscute. Se are în vedere faptul că substanțele care conțin un rest X, ușor detașabil, dau spectre moleculare slabe, dar picuri (M—X) foarte intense. În tabelul A.165 sînt enumerate fragmente de acest fel împreună cu numerele de masă corespunzătoare.

La ruperea unei legături sarcina pozitivă poate să fie preluată de oricare din fragmente, rezultînd două picuri în spectru, fragmentul mic avînd, de obicei, intensitate mai mică. Picurile sub numărul de masă 30—40, de obicei, nu sînt luate în seamă în spectru, sînt însă utile în cazul picurilor (M—X).

Elementele ca, sulf, clor, brom, se recunosc foarte ușor în spectrul unei substanțe necunoscute, datorită picului corespunzător izotopului cu masa (M+2) (vezi tabelul A.158), care este intens în raport cu picul molecular.

În scopuri analitice, importanță deosebită au „picurile cheie", al căror număr de masă se deduce simplu din reacțiile chimice de fragmentare, pe baza masei moleculare, cum este, de exemplu, descompunerea esterului metilic al acidului salicilic:



[A.166]

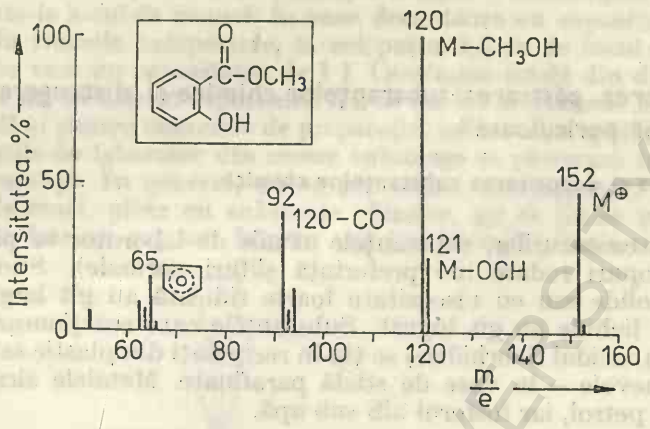
121 152 120 65

Tabelul A.165
Fragmente în spectroscopia de masă și numerele de masă corespunzătoare

Număr de masă	Fragmente	Clasa de substanțe
16	$NH_2^{\oplus}$	amide aromatice ale acizilor carboxilici
17	$OH^{\oplus}$	acizi carboxilici aromatici
18	$H_2O^{\oplus}$	alcooli, acizi carboxilici
26	$HC{\equiv}CH^{\oplus}$	substanțe aromatice condensate
27	$HCN^{\oplus}$	heterocicluri cu N, amine aromatice simple
28	$C{=}O^{\oplus}$	chinone, fenoli
	$N_2^{\oplus}$	
30	$NO^{\oplus}$	nitroderivați alifatici
	$CH_2{=}NH_2^{\oplus}$	amine
31	$CH_2{=}OH^{\oplus}$	alcooli, eteri
	$CH_3O^{\oplus}$	metilcetali, acetali, esteri
34	$H_2S^{\oplus}$	mercaptani
35	$^{35}Cl^{\oplus}$	combinații cu clor
36	$H^{35}Cl^{\oplus}$	
37	$^{37}Cl^{\oplus}$	
38	$H^{37}Cl^{\oplus}$	
39	$C_3H_3^{\oplus}$	aromatice, heterocicluri
44	$CH_3{-}CH{=}NH_2^{\oplus}$	amine
	$CH_2{=}CH{-}OH^{\oplus}$	aldehide alifatice
	$CO_2^{\oplus}$	acizi carboxilici
	$(CO{+}NH_2)$	amide aromatice ale acizilor carboxilici
45	$CH_3{-}CH{=}\overset{\oplus}{O}H$	alcooli
	$CH_3{-}\overset{\oplus}{O}{=}CH_2$	eteri
	$C_2H_5O^{\oplus}$	etilcetali, acetali, esteri
46	$NO_2^{\oplus}$	nitroderivați alifatici
51	$C_4H_3^{\oplus}$	aromatice
56	$2CO$	chinone
58	$CH_2{=}C(OH){-}CH_3^{\oplus}$	cetone alifatice
59	$CH_2{=}C(OH){-}NH_2^{\oplus}$	amide ale acizilor carboxilici alifatici
60	$CH_2{=}C(OH)_2^{\oplus}$	acizi carboxilici alifatici
64	$SO_2^{\oplus}$	sulfamide
65	$C_5H_5^{\oplus}$	aromatice
75	$C_6H_3^{\oplus}$	benzen disubstituit (cel puțin un substituent puternic electronegativ)
76	$C_6H_4^{\oplus}$	aromatice
77	$C_6H_5^{\oplus}$	benzen monosubstituit cu substituent de ordin 2
79	$^{79}Br^{\oplus}$	combinații cu Br
80	$H^{79}Br^{\oplus}$	
81	$^{81}Br^{\oplus}$	
82	$H^{81}Br^{\oplus}$	
89	$C_7H_5^{\oplus}$	heterociclii cu O și N
90	$C_7H_6^{\oplus}$	heterociclii cu O și N
91	$C_7H_7^{\oplus}$ (ion tropiliu)	alchil derivați aromatici
105	$C_6H_5CO^{\oplus}$	derivați benzoilici
127	$I^{\oplus}$	combinații cu iod
128	$HI^{\oplus}$	

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Prin fragmentarea în alcool și rest metoxilic, esterul metilic al acidului salicilic va avea două fragmente cu număr de masă 120, respectiv 121. Din fragmentul 120 se elimină oxid de carbon și se transformă în 92. Prin eliminarea celei de a doua molecule de CO și prin acceptarea unui proton, se ajunge la o fracțiune caracteristică aromaticelor cu număr de masă 65. Spectrul de fragmentare al esterului metilic al acidului salicilic este redat în figura A.167.



A.167. Spectrul de fragmentare al esterului monometilic al acidului salicilic

Mecanismul de fragmentare arătat mai sus este de multe ori confirmat de picurile ionilor „metastabili". Metastabili se numesc acei ioni care, între camera de ionizare și înregistrare, se descompun prin eliminarea unei părți neutre. Aceștia vor fi înregistrați corespunzător raportului:

$$m^* = m^2/m_1,$$

unde m_1 este masa ionului înainte de descompunere, iar m_2 — masa ionului format. Numărul de masă aparent, m^*, permite astfel calcularea numerelor de masă ale fracțiunilor rezultate în urma unei fragmentări.

Picurile ionilor metastabili se recunosc ușor în spectru, din cauza lărgimii lor și datorită intensității scăzute. Formarea lor poate să fie influențată prin alegerea condițiilor de lucru corespunzătoare în spectrometrul de masă.

3.8. Indicații pentru explicarea structurii pe baza datelor spectroscopice

Metodele spectroscopice permit elucidarea structurii substanțelor organice într-un timp mult mai scurt decît prin metode chimice.

O singură metodă spectroscopică nu poate furniza date certe despre structura moleculelor, dar combinînd cu alte metode spectrale, care confirmă rezultatele găsite, se pot obține informații sigure.

În cazul sintezelor, cercetarea structurii produșilor de reacție este ușurată prin faptul că, pe baza unor considerații teoretice, din mai multe structuri posibile se pot selecționa cele mai probabile. Astfel, în spectrul produsului se vor căuta numai anumite semnale caracteristice unor anumite structuri.

În tabelul A. 168 (anexă) sînt rezumate sinoptic informațiile spectroscopice (IR, UV, RMN și spectroscopia de masă) privind cîteva elemente

structurale frecvente. Ca schemă de principiu s-au folosit benzile cheie în IR în ordinea descrescătoare a numerelor de undă, avînd în vedere că astăzi majoritatea laboratoarelor sînt utilate cu aparate IR. Pentru siguranţă trebuie să se facă comparaţie cu celelalte date caracteristice din tabel.

4. Depozitarea, păstrarea substanţelor chimice şi distrugerea resturilor periculoase[1]

4.1. Păstrarea şi depozitarea substanţelor chimice

În majoritatea cazurilor, substanţele uzuale de laborator se păstrează în sticle cu dopuri rodate (de preferinţă şlifuri normale). Sticlele pentru substanţe solide sau cu viscozitate foarte ridicată au gît larg (borcane), cele pentru lichide au gît îngust. Substanţele care reacţionează cu sticla (de exemplu, acidul fluorhidric) se ţin în recipienţi din plastic sau metalice; în caz de nevoie — în vase de sticlă parafinate. Metalele alcaline se ţin în vase sub petrol, iar fosforul alb sub apă.

Substanţele sensibile la lumină, de exemplu, eterii, care formează peroxizi sub acţiunea radiaţiilor (vezi D.1.6.), sînt păstrate în sticle colorate.

Pentru depozitarea substanţelor toxice sau cu vapori corozivi, toxici (de exemplu, brom, acid clorhidric, oleum, acid fluorhidric) se recomandă un loc separat, de regulă sub nişă.

Niciodată nu se vor păstra substanţe chimice în vase, care în mod normal sînt folosite pentru produse alimentare sau băuturi!

Substanţele sensibile, în cantităţi mici, se ţin în fiole închise. În acest scop, se trage în fiolă, la flacăra unui bec de gaz, o eprubetă (fig. A. 169). De obicei, fiola se umple cu substanţă maximum pînă la jumătate. Pentru a împiedica substanţa să ajungă în zona gîtuirii, se foloseşte o pîlnie cu tijă lungă. În timpul închiderii fiolei, ea se răceşte, pentru a împiedica evaporarea substanţelor volatile.

Toţi recipienţii care conţin chimicale se etichetează clar şi durabil.

Pe etichetele de hîrtie, care se lipesc pe sticle, borcane, se înscrie denumirea substanţelor cu creion sau cu tuş [2]), iar pentru protejare se poate acoperi cu bandă de lipit transparentă sau cu un strat subţire de parafină. Nu se lipeşte niciodată peste o etichetă veche una nouă, pentru a evita confuziile. Pentru substanţele foarte agresive, la care etichetele se distrug repede, se foloseşte gravarea în sticlă.

---

[1]) În anexa cu reactivi se dau şi unele indicaţii privind periculozitatea, regulile de depozitare şi de prim ajutor.

[2]) Cerneala sau creionul chimic se şterg uşor în atmosfera de laborator.

Substanțele toxice, otrăvitoare (acid cianhidric și sărurile lui, arsen și compușii lui, fosfor alb, alcaloizi, anumiți esteri ai acidului fosforic) se etichetează corespunzător și se țin sub cheie. Dacă sînt frecvent folosite, mici cantități se pot vehicula în laborator în timpul lucrului.

Conform instrucțiunilor de protecția muncii[1]), substanțele inflamabile[2]) pot fi ținute la locul de muncă în vase decantoare cu capacitatea maximă de 1/2 l. In locurile îndepărtate, la cel puțin 2,5 m de locul de muncă, se pot depozita vase cu capacitatea de 1 l. Cantitatea totală din diferite lichide inflamabile nu trebuie să depășească 5 l, la un loc de muncă. Această regulă este valabilă și pentru camerele de preparație, unde se fac spălări cu solvenți.

Proviziile de laborator din aceste substanțe se păstrează în locuri unde sînt în siguranță. În general, nu se păstrează cantități mari în laborator.

Sticlele mari, pline cu substanțe chimice, nu se țin de gîtul sticlei, ci sînt purtate într-un coș sau într-un vas (de exemplu, cutie metalică).

A.169. Umplerea fiolelor

Această regulă de transport trebuie aplicată și la sticle mai mici.

4.2. Resturi și distrugerea lor

Cioburi sau alte resturi ascuțite nu se aruncă în coșurile de gunoi, ci se adună în lăzi, cutii speciale. Substanțe care pot da naștere la gaze periculoase sau cele inflamabile (de exemplu, Ni-Raney, fosfor, metale alcaline) nu se aruncă

[1]) Valabile în R.D.G.

[2]) Lichidele inflamabile se împart în două clase:

A. lichide nemiscibile sau parțial miscibile cu apa, care, la rîndul lor se subîmpart în trei clase de periculozitate:

I. punct de intlamabilitate sub 21°C;
II. punct de inflamabilitate între 21 și 55°C;
III. punct de inflamabilitate între 55 și 100°C.

B. lichide miscibile în orice proporție cu apa, care se subîmpart tot în cele trei clase de mai sus.

Astfel, în clasa AI aparțin, de exemplu, sulfura de carbon, eteri, benzen, benzina ușoară, iar alcoolii, acetona și altele aparțin clasei BI.

nici în coşurile de gunoi, nici la canal. De asemenea, este interzisă aruncarea la canal a substanţelor nemiscibile cu apa sau insolubile; ele se neutralizează pe cale chimică sau se ard, de obicei în afara clădirilor, în locuri potrivite. Dacă s-au deversat la canal substanţe miscibile cu apa, dar foarte agresive sau inflamabile, se lasă să curgă multă apă.

Resturile de sodiu sau potasiu metalic se dizolvă, cîte puţin, în cantităţi mari de alcool (ochelarii de protecţie sînt obligatorii !)

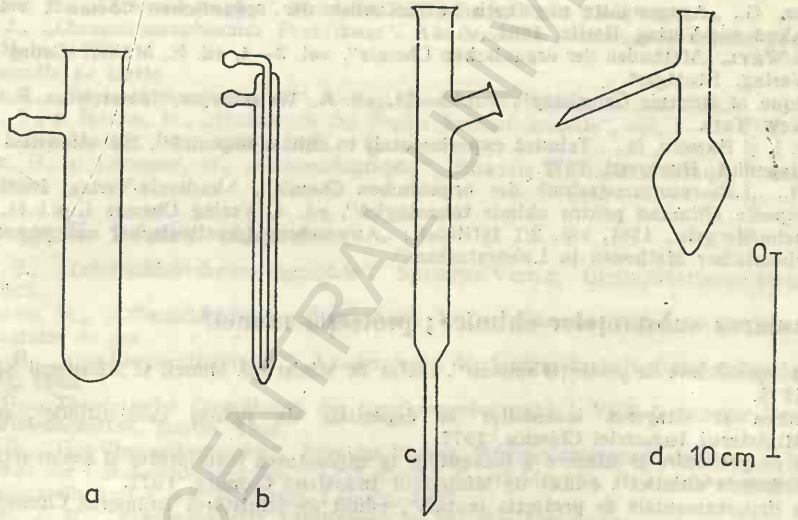
5. Echipamentul de bază al unui laborator

1	refrigerent Liebig	2 × NS 14,5 400 mm
1	refrigerent cu aer	2 × NS 14,5 400 mm
1	refrigerent Dimroth	2 × NS 29
1	suport Claisen	NS 29 şi
		3 × NS 14,5
1	termometru	NS 14,5 360°C
1	termometru	360°C
1	alonjă vacuum	2 × NS 14,5
1	trecere (reducţie)	con NS 14,5
		manşon NS 14,5
1	balon cu fund rotund	NS 14,5 10 ml
cîte 2	baloane cu fund rotund	NS 14,5 25, 50, 100 ml
cîte 2	baloane cu fund rotund	NS 29 100, 250 ml
cîte 1	balon cu fund rotund	NS 29 500, 1000 ml
1	balon cu 2 gîturi	NS 29 250 ml
1	balon cu trei gîturi	3 × NS 29 1000 ml
1	coloană Vigreux	2 × NS 29 20 cm (lungime activă)
1	coloană Vigreux	2 × NS 14,5 10 cm (lungime activă)
2	dopuri	NS 29
2	dopuri	NS 14,5
1	pîlnie de separare	500 ml
1	pîlnie de picurare	NS 14,5 sau 29 50 sau 100 ml
1	balon de trompă	50 ml
1	pîlnie Büchner	8 cm ∅
1	pîlnie Hirsch	10 mm placa de filtrare
1	pîlnie din sticlă	cca 8 cm ∅
1	pîlnie din sticlă	cca 4 cm ∅
cîte 2	pahare Berzelius	10,25, 50, 250, 600 ml
1	pahar Berzelius	1000 ml
cîte 2	baloane Erlenmeyer	25, 50, 100, 300 m
1	balon Erlenmeyer	500 ml

BCU IASI CENTRALA UNIVERSITARA LIBRARY

20	eprubete	130 × 15 mm
20	eprubete	70 × 15 mm
10	tuburi de calcinare	
100	tuburi pentru punct de topire	
3	sticle de ceas	
5	platane, lamele	
1	tub cu clorură de calciu	eventual NS 29
cîte 1	cilindru gradat	10, 100 ml
1	baie de aer (sticlă)	16 cm ∅
2	plăci de azbest	
	sticle (gît îngust)	
	sticle (gît larg)	30, 50, 100, 250, 500 ml
	tuburi de sticlă	
	baghete	

Pentru experimente cu cantităţi mici de substanţe se execută de către sticlar (fig. A.170) :



A.170. Aparate de lucru pentru cantităţi mici de substanţe : a) tub de aspiraţie ; b) refrigerent „deget" ; c) tub de distilare ; d) balon pară cu tub lateral

2	vase de reacţie (vas de trompă) *a*	
1	refrigerent *b*	
1	tub de distilare *c*	
1	balon conic cu tub lateral	20 ml

În afară de cele arătate, mai sînt necesare :
stative pentru eprubete, suport pentru sticle cu reactivi, pensete, spatule metalice, furtun de cauciuc pentru gaz, apă, vacuum, dopuri de cauciuc, plută, site cu azbest, filtre, inele de plută.

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Dacă este posibil, se procură și următoarele:

1 balon cu 3 gîturi	NS 14,5 ; 29 ; 14,5	500 ml
1 balon cu 2 gîturi	NS 29 ; 14,5	100 ml
1 trecere	con NS 14,5, manșon NS 29	
1 agitator KPG	NS 29	
2 vase de spălare		

Alte aparate, de exemplu, baloane mai mari, excitatoare, coloane, motoare pentru agitare, se împrumută din depozitul instituției.

6. Literatură

Descrieri detaliate privind metodele tratate în acest capitol, se găsesc în:

Geiseler, G., „Ausgewählte physikalische Methoden der organischen Chemie", vol. 1—2, Akademie-Verlag, Berlin, 1963.

Houben-Weyl, „Methoden der organischen Chemie", vol. 3—4, ed. E. Müller, Georg Thieme Verlag, Stuttgart.

„Technique of Organic Chemistry", vol. 1—11, ed. A. Weissberger, Interscience Publishers, New York.

Pogany, I. și Banciu, M., „Tehnică experimentală în chimia organică", Ed. științifică și enciclopedică, București, 1977.

Keil, B., „Laboratoriumstechnik der organischen Chemie", Akademie-Verlag, Berlin, 1961.

„Enciclopedia Ullmann pentru chimie tehnologică", ed. 4, Verlag Chemie G.m.b.H., Weinheim/Bergstr., 1961, vol. 2/1 intitulat: „Anwendung physikalischer und physikalisch-chemischer Methoden in Laboratorium".

Manipularea substanțelor chimice; protecția muncii[1]

„Norme republicane de protecția muncii", editat de Ministerul Muncii și Ministerul Sănătății, 1975.

„Prevenirea și stingerea incendiilor la depozitele de lichide combustibile", editat de Ministerul Industriei Chimice, 1977.

„Norme de prevenire și stingere a incendiilor la exploatarea instalațiilor și construcțiilor din industria chimică", editat de Ministerul Industriei Chimice, 1977.

„Norme departamentale de protecția muncii", editat de Ministerul Industriei Chimice, 1968.

Experiențe cu cantități mici de substanțe

Lieb, H. și Schöniger, W., „Anleitung zur Darstellung organischer Präparate mit kleinen Substanzmengen", Springer-Verlag, Wien, 1961.

Aparatură

Telle, W., „Chemische Laboratoriumsgeräte", VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1969.

[1]) vezi capitolul F și indicațiile bibliografice la capitolul G.

Distilare, fracționare

KRELL, E., „Handbuch der Laboratoriumsdestillation, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1976.
KRELL, E. ș.a., „Einführung in die Trennverfahren", VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1975.
ROSENGART, M. J., „Die Technik der Destillation und Rektification im Laboratorium", VEB Verlag Technik, Berlin, 1954.
STAGE, H., „Die Kolonnen zur Laboratoriumsdestillation", *Angew. Chem.*, 19 (1947), 175—183, 215—221, 247—251.

Repartiție

HECKER, E., „Verteilungsverfahren im Laboratorium", Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 1955.
METZSCH, F. A., „Anwendungsbeispiele multiplikativer Verteilungen", *Angew. Chem.*, 68 (1956), 323—334.
FISCHER, W., ș.a., „Alte und neue Verfahren zur multiplikativen Verteilung", *Chem.-Ing.-Techn.*, 36 (1964), 85—99.

Cromatografie

FUKS, N. A., în „Reakcii i metody issledovanija organiceskich soedinenij", vol. 1 (1951), 179—306.
LEDERER, E., și LEDERER, M., „Chromatography", Elsevier Publishing Comp., Amsterdam 1960.
HEFTMANN, E., „Chromatography", Reinhold Publ. Corp., New York, 1967.
HESSE, J., „Chromatographisches Praktikum", Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt/Main, 1968.

Cromatografie pe hîrtie

CRAMER, F., „Papierchromatographie", Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1962.
HAIS, J. V., și MACEK, H., „Handbuch der Papierchromatographie", vol. 1—3, VEB Gustav Fischer Verlag, Jena, 1958—1963.
LEDERER, E., și LEDERER, M., „Chromatography", Elsevier Publishing Comp., Amsterdam, 1960.

Cromatografie în strat subțire

STAHL, E., „Dünnschichtchromatographie", Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg, 1967.
RANDERATH, K., „Dünnschichtchromatographie", Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 1962.

Cromatografie de gaz

KAISER, R., „Gas-Chromatographie", Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, Leipzig, 1962.
SCHAY, G., „Theoretische Grundlagen der Gaschromatographie", VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1961.
BAYER, E., „Gas-Chromatographie", Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg, 1962.
„Handbuch der Gaschromatographie", ed. Leibnitz, E., și Struppe, G. H., Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, Leipzig, 1970.
PATTISON, J. B., „Programmierte Einführung in die Gas-Flüssig-Chromatographie", Friedr. Vieweg + Sohn, Braunschweig, 1972.

Spectroscopie (UV, IR, RMN, de masă)

SILVERSTEIN, R. M., și BASSLER, G., „Spectrometric Identification of Organic Compounds", John Wiley & Sons, Ltd., New York/London/Sidney, 1964.
WILLIAMS, D. H., și FLEMMING, J., „Spectroscopic Methods in Organic Chemistry", 1967, McGraw Hill Book Comp., London.
BORSDORF, R., și SCHOLZ, M., „Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie", Akademie-Verlag, Berlin, 1974.
DERKOSCH, J., „Absortionsspektralanalyse in ultravioletten, sichtbaren und infraroten Bereich", Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, Leipzig, 1967.
SIMON, W., și CLERC, TH., „Strukturaufklärung organischer Verbindungen mit spektroskopischen Methoden", Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, Leipzig, 1967.
STEGER, E., ș.a., „Strukturaufklärung — Spektroskopie und Röntgenbeugung", VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1973.

Doerffel, K., ş.a., „Strukturaufklärung — Spektroskopie und Röntgenbeugung (Arbeitsbuch)" VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1973.

Spectroscopie în domeniul vizibil şi UV

Lang, L., „Absorptionsspektren im ultravioleten und im sichtbaren Bereich", vol. 1—9, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1959—1967.
Pestemer, M., „Anleitung zum Messen von Absorptionsspektren im Ultraviolett und Sichtbaren", Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1964.
Jaffe, H. H., şi Orchin, M., „Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy", John Wiley and Sons, Ltd., New York/London, 1962.
Rao, C. N. R., „Ultraviolet and Visible Spectroscopy", Butterworths, London, 1967.

Spectroscopie în infraroşu

Bellamy, L. J., „Ultrarotspektrum und chemische Konstitution", Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, 1966.
Holly, S., şi Sohar, P., „Infrarotspektroskopie", ed. G. Malewski, Akademie-Verlag, Berlin, 1974.
Nakanishi, K., „Infrared Absorption Spectroscopy", Holden-Day Inc., San Francisco ; Nankodo Company Limited, Tokio, 1964.
Brügel, W., „Einführung in die Ultrarot spektroskopie", Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, 1969.
Volkmann, H., „Handbuch der Infrarot-Spektroskopie", Verlag Chemie G.m.b.H., Weinheim/Bergstr., 1972.

Spectroscopie RMN

Suhr, H., „Anwendung der kernmagnetische Resonanz in der organischen Chemie", Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York, 1965.
Strehlow, H., „Magnetische Kernresonanz und chemische Struktur", Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, 1962.
Roberts, J. D., „Nuclear Magnetic Resonance", McGraw Hill Book Comp., New York, 1961 ; *Angew. Chem.*, **75** (1963), 20—27.
Jackman, J. M. şi Sternhell, S., „Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry", Pergamon Press, London, 1969.
Zschunke, A., „Kernmagnetische Resonanzspektroskopie in der organischen Chemie", Akademie-Verlag, Berlin, 1972.
Bible, R. H., „Interpretation of NMR-Spectra", Plenum Press, New York, 1965 ; „Guide to the NMR-Empirical Method", Plenum Press, New York, 1967.
Günther, H., „NMR-Spektroskopie", Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1973.

Spectroscopie de masă

Biemann, K., „Mass Spectrometry", McGraw Hill Book Comp., New York, 1962 ; *Angew. Chem.* **74** (1962), 102—115.
Budzikiewicz, H., Djerassi, C., şi Williams, D. H., „Interpretation of Mass Spectra of Organic Compounds", Holden-Day, Inc., San Francisco, 1964.
Beynon, J. H., „Mass Spectrometry and its Application to Organic Chemistry", Elsevier Publishing Comp., Amsterdam/London/New York/Princeton, 1960.
Spiteller, G., „Massenspektroskopische Strukturanalyse organischer Verbindungen", Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, Leipzig, 1966.
Biemann, K., şi Fennessey, P. V., *Chimia*, **21** (1967), 226.
Benz, W., „Massenspektrometrie organischer Verbindungen", Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, Leipzig, 1969.

Dispersie de rotaţie

Crabbé, P., „Optical Rotatory Dispersion and Circular Dichroismus in Organic Chemistry", Holden-Day, Inc., San Francisco/London/Amsterdam, 1965.
Djerassi, C., „Optical Rotatory Dispersion ; Application to Organic Chemistry", McGraw Hill Book Comp., New York, 1960. Ripperger, C., *Z. Chem.*, **6** (1966), 161.

B. Literatura de specialitate în chimia organică. Întocmirea referatelor de laborator asupra rezultatelor experimentale

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Încă în timpul studiului prezentului curs practic este necesară familiarizarea cu literatura chimică. Pentru început se va informa despre proprietăţile fizice şi chimice ale unor compuşi organici sau se va consulta capitolul cu lucrările originale. La studiul literaturii însă, este nevoie de a forma o imagine clară despre toate procedeele de obţinere a unei anumite substanţe, motiv pentru care *literatura trebuie studiată cu cea mai mare atenţie întrucît, de multe ori, o jumătate de oră în plus la studiul literaturii scuteşte de mai multe zile de lucru în laborator* !

1. Referinţe bibliografice

În probleme legate de o substanţă chimică cunoscută, mai întîi, se caută în „*Handbuch der Organischen Chemie*" (Beilstein), ed. 4, Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg. Această lucrare vastă cuprinde întreaga literatură din chimia organică. Lucrarea principală cuprinde literatura pînă la anul 1909, prima lucrare complementară cuprinde literatura din 1910 pînă în 1919, a doua din 1920 pînă în 1929, de asemenea, 3 şi 4 care cuprind literatura din 1930 pînă în 1949, respectiv din 1950 pînă în 1959. Fiecare substanţă, în lucrările complementare, se găseşte în acelaşi loc şi în acelaşi volum ca în lucrarea principală. Despre împărţirea acestor volume, despre utilizarea numerelor de ordine în căutarea combinaţiilor analoage, se poate informa în „*System der organischen Verbindungen, ein Leitfaden für die Benutzung von* Beilsteins *Handbuch der Organischen Chemie*", Springer Verlag, Berlin, 1929.

Fiecare volum are index propriu şi, în afară de acesta, pentru toate volumele există un index general de substanţe şi formule. În indexul principal şi complementar 1 se pot găsi formulele chimice ale diverselor grupe de substanţe în ordinea crescătoare a numărului de atomi de carbon. Grupa I conţine substanţele care pe lîngă carbon conţin încă un element, de exemplu hidrocarburi; grupa II conţine combinaţiile care pe lîngă carbon mai conţin încă două elemente, de exemplu, alcoolii etc. În cadrul acestei grupe elementele apar în ordinea C, H, O, N, halogeni, S, P ... (sistem după M. M. Richter). Astfel, substanţa tiofen-α-carboxiamida, cu formula chimică C_5H_5NOS, se va găsi în grupa 5 IV.

În complementarul 2, mai nou, a fost introdus în index *sistemul* Hill)[1], care ordinează combinaţiile tot în ordinea crescătoare a numărului de atomi de carbon, celelalte elemente urmînd în ordine alfabetică. Substanţa mai sus amintită se va găsi la C_5 : C_5H_5NOS.

[1]) *J. Amer. Chem, Soc.*, 22 (1900), 478;

Literatura de specialitate, începînd din 1930 (respectiv din 1950, dacă lipsește Beilstein complementar 3), se va consulta din revista centralizatoare *Chemisches Zentralblatt* (C). Indexele de materiale, formule, autori, patente, pentru anii 1930—1934 și 1935—1939, se găsesc centralizate într-un index general [1]). Pentru ceilalți ani, se vor consulta indexele anuale. În indexul de materiale nu sînt prinse toate combinațiile; astfel, în căutarea unor substanțe cu formulele bine stabilite, se consultă indexul de formule, care pînă în 1975 este aranjat după sistemul Richter, iar după acest an conform sistemului Hill. Despre bazele indexării pe baza formulelor, se poate informa din cuvîntul înainte al volumelor de index pentru anii 1950 și 1956 (de exemplu, metil și etil esterii se găsesc la aceeași formulă cu *acizii carboxilici corespunzători*). Rezumatele în „*Zentralblatt*" sînt aranjate după un anumit sistem [2]), astfel, chiar și volumele fără index pot fi parcurse cu ușurință.

Toate revistele cuprinse în „*Zentralblatt*" sînt reprezentate în *Periodica Chimica*, editat de M. Pflücke, Akademie Verlag, Berlin; Verlag Chemie, Weinheim/Bergstrasse, 1961 (supliment 1962). Tot aici sînt arătate prescurtările standardizate pentru titlurile de reviste, așa cum se folosesc în literatura chimică. În afară de acestea, prescurtările revistelor care apar în scrierea cirilică se pot găsi în *Zeitschriftenlisten des Chemischen Zentralblattes*, apărut în 1965.

În R.D.G., începînd din anul 1969, prescurtarea și citarea revistelor este reglementată de TGL 20969.

Începînd din anul 1969, *Zentralblatt* nu mai apare. Din 1970, Institutul pentru informare din domeniul tehnico-științific (VINITI) din Moscova și Institutul central de documentare și informare din Berlin editează revista de informare chimică *Schnellinformation*. În această revistă lucrările apărute în limbile rusă, engleză, franceză, germană sînt trecute cu titlul, autorii și revista în original, toate celelalte limbi fiind traduse în limba rusă.

În anul 1973, Institutul central pentru informare al industriei chimice (ZIC — R.D.G.) a editat revista de informare „Organische Chemie", care începînd din 1974 a fost preluată de ZIID.

Editura de Chimie (Verlag Chemie) din Weinheim/Bergstrasse publică, începînd din 1970, revista de informare *Chemisches Informationsdienst* (ChemInform). Numai un număr mic de reviste sînt prezentate exhaustiv, din celelalte alegînd numai articolele mai reprezentative. Pentru ușurarea muncii de documentare, rezumatelor scurte li se asociază de obicei formule clare și un număr de clasificare. În timpul și cîțiva ani după cel de al doilea război mondial, în „Chemisches Zentralblatt" lipsesc unele referate, care, deși completate ulterior, nu sînt indexate. Din acest motiv, este indicat ca pentru anii de după 1944 să fie consultată și o altă revistă de referate.

Societatea americană pentru chimie editează revista *Chemical Abstracts* (C.A.). Indexarea pe autori, brevete, subiecte și formule este identică ca la „Chemisches Zentralblatt". Indexul de subiecte la C.A. este foarte judicios făcut, folosirea lui este adesea mai avantajoasă decît inde-

[1]) Indexul de materiale 1935—1939 a apărut numai parțial, iar cel general, pe autori, pînă în 1944.

[2]) „Chemisches Zentralblatt. Das System", Akademie Verlag, Berlin; Verlag Chemie G.m.b.H., Weinheim/Bergstr., 1966.

xul de formule. Toate combinaţiile apar la denumirea substanţei de bază, de exemplu, 1-(p-acetamidofenazil)-4-etil-piridin-bromură apare la compuşi piridinici (pyridin compounds), 1-(p-acetamidofenazil)-4-etilbromură. În acest index se regăsesc foarte uşor compuşii analogi [1]). Conţinutul volumelor neindexate se poate consulta cu ajutorul indexelor de la sfîrşitul fiecărei reviste.

Din anul 1953 apare *Referativnyj Zurnal (Serija Chimija)* în limba rusă, cuprinzînd literatura începînd de la 1 ianuarie 1953. Structura revistei este asemănătoare cu cea a altor reviste de referate. În afară de rezumatele scurte ale articolelor din reviste periodice, aici mai apar recenzii, rezumatele cărţilor noi apărute, ale tezelor de doctorat, monografii, brevete, broşuri şi alte manifestări neperiodice. Indexul de autori şi de subiecte este complet, apare foarte repede, indexul de formule este tipărit pînă în anul 1971.

Societatea londoneză de chimie editează, începînd din 1954, lunar, revista *Current Chemical Papers*, iar Societatea americană de chimie, din 1961, cu apariţie de două ori pe lună, revista *Chemical Titles*. Ambele prezintă lucrări originale, după domenii şi cuvinte cheie, foarte rapid după apariţia lor.

Începînd din 1961, chimiştii se pot informa rapid despre noile combinaţii chimice, din revista *Index chemicus*, care apare de două ori pe lună în Philadelphia. Combinaţiile sînt aranjate în ordinea formulelor, fără referiri suplimentare.

În revista americană *Ring-Index* sînt sistematizate toate combinaţiile ciclice cunoscute pînă în 1962. Indexul acesta permite informarea foarte rapidă, dacă o anume substanţă este sau nu cunoscută deja.

2. Periodice

După ce s-au adunat toate materialele, pe baza revistelor de referate, se vor studia în amănunt publicaţiile. De preferinţă, articolele se scot în limba originală, ca să existe posibilitatea verificării traducerilor.

În cele ce urmează vor fi enumerate cîteva reviste de specialitate cu prescurtările corespunzătoare :

Analytical Chemistry (Analyt. Chem.)
Angewandte Chemie (Angew. Chemie)
Bulletin of the Chemical Society of Japan (Bull. chem. Soc. Japan)
Bulletin de la Société Chimique de France (Bull. Soc. chim. France)
Chemische Berichte (Chem. Ber.) ; continuare la *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft (Ber. dtsch. chem. Ges.)*
Collection of Czechoslovak Chemical Communications (Collect. czechoslov. chem. Commun.)

[1]) Despre indexare în C.A. vezi *C.A.*, 39 (1945), 5867—5975 ; începînd de la 69 (1968) nu există ghid de indexare. În acest sens se poate consulta introducerea în ghidul de indexare, în *C.A.*, 76 (1972).

Helvetica Chimica Acta (*Helv. chim. Acta*)
Journal of the American Chemical Society (*J. Amer. chem. Soc.*)
Journal of the Chemical Society (*London*) (*J. chem. Soc. London*)
Journal of Organic Chemistry (*J. org. Chem.*)
Journal für praktische Chemie (*J. prakt. Chem.*)
Liebigs Annalen der Chemie (*Liebigs Ann. Chem.*)
Naturwissenschaften (*Naturwissenschaften*)
Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas (*Recueil Trav. chim. Pays-Bas*)
Synthesis (*Synthesis*)
Tetrahedron (*Tetrahedron*)
Zeitschrift für Chemie (*Z. Chem.*)
Doklady Akademii Nauk SSSR (*Doklady Akad. Nauk SSSR*)
Izvestija Akademii Nauk SSSR, Serija chimiceskaja (*Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. chim.*)
Zurnal obscej Chimii (*Z. obsc. Chim.*)
Zurnal organiceskoj Chimii (*Z. org. Chim.*)

3. Brevete

Brevetele din domeniul chimiei sînt recenzate de revistele de referate. Patentele (brevetele) germane pînă în 1938 se pot găsi în *Fortschritte der Teerfarbenfabrikation und verwandter Gebiete*, vol. 1—26, Springer-Verlag, Berlin, 1888—1942. Colecţia completă de patente şi brevete se găseşte la Oficiul de Standarde, Invenţii şi Mărci (OSIM), Bucureşti. (Nota trad.)

4. Manuale, metode, comunicări

De multe ori este necesară informarea despre metodele de preparare, de obţinere a unei clase întregi de substanţe, de exemplu, metodele de preparare ale aldehidelor, oxidarea grupării metil sau introducerea unui halogen în ciclul aromatic etc., şi atunci, manualele, tratatele despre metode de preparare, comunicările sînt de mare folos. În acest sens, o lucrare vastă, foarte importantă, este „Methoden der organischen Chemie", de Houben-Weyl, editată de Müller, E., apărută în Verlag Georg Thieme, Stuttgart, în mai multe volume şi apariţia continuă. Aceste volume conţin, pe lîngă metodele chimice generale, capitole despre probleme analitice, tehnică de laborator şi metode fizice.

Monografii privind metodele preparative cu regulamente de lucru şi indicaţii de literatură se găsesc în seriile „*Neuere Methoden der organischen Chemie*", vol. 1—5, ed. W. Foerst, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. (Neuere Methoden); „*Organic Reactions*", John Wiley & Sons, New York,

London (Org. Reactions); „*Reakzii i Metody Issledovanija organiceskich Soedinenij*" (Reakcii Metody Issledovanija org. Soedinenij), Editura de Stat pentru Ştiinţă şi Tehnică, Editura pentru Literatură chimică, Moscova

Informări despre cele mai importante metode ale chimiei organice se găsesc în „*Organisch-chemische Experimentierkunst*", editat de C. Weygand şi G. Hilgetag, J. A. Barth-Verlag, Leipzig, 1964, şi în „*Synthetic Organic Chemistry*", editat de R. B. Wagner şi H. D. Zook, John Wiley & Sons, New York, 1953.

Despre metode de lucru se poate informa în: „*Organic Syntheses*", John Wiley & Sons, New York (Org. Syntheses). Volumele BEILSTEIN şi „Zentralblatt" semnalează lucrările din Organic Syntheses. Cele 40 de volume apărute pînă în prezent sînt cuprinse în 4 volume cumulative, dintre care primul este editat de R. ASMUS în limba germană.

„*Sintezy organiceskich Soedinenij*" (Synthesen organischer Verbindungen), Ed. Nauka, Moscova. Pînă în prezent au apărut două volume, care au fost traduse şi în limba germană şi publicate de VEB Verlag Technik, Berlin.

„*Encyklopädie der technischen Chemie*" ULLMANN, ed. W. FOERST, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 1973, este un informator preţios în probleme tehnice privind procesele şi produşii din chimia organică.

Pentru informare în domenii speciale se apelează la:

„*Fortschritte der chemischen Forschung*", Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg (Fortschr. chem. Forsch.);

„*Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe*", ed. L. ZECHMEISTER, Springer Verlag, Wien (Fortschr. Chem. org. Naturstoffe);

„*Advances in Organic Chemistry*", ed. R. A. RAPHAEL, E. C. TAYLOR şi H. WYNBERG, Interscience Publishers, New York/London (Advances org. Chem.);

„*Progress in Organic Chemistry*", ed. J. COOK şi W. CARRUTHERS, Butterworths, London (Progr. org. Chem.);

„*The Chemistry of Heterocyclic Compounds*" (serie de monografii), ed. A. WEISSBERGER, Interscience Publishers, New York/London;

„*Heterocyclic Compounds*", ed. R. C. ELDERFIELD, John Wiley & Sons, Ltd., New York, Chapman & Hall, Ltd., London;

„*Progress in Physical Organic Chemistry*", ed. S. G. COHEN, A. STREITWIESER JR. şi R.W. TAFT, Interscience Publishers, New York/London;

„*Advances in Heterocyclic Chemistry*", ed. A. R. KATRITZKY, Academic Press, New York/London;

„*Advances in Physical Organic Chemistry*", ed. V. GOLD, Academic Press, London/New York.

Anual, Societatea londoneză de chimie publică „*Annual Reports on the Progress of Chemistry*", unde sînt cuprinse cele mai importante rezultate ale cercetărilor din acel an în toate domeniile chimiei.

Despre tehnica sintezelor, separarea, purificarea şi caracterizarea compuşilor organici, se pot găsi informaţii în „*Technique of Organic Chemistry*", ed. A. WEISSBERGER, Interscience Publishers, New York/London.

Revistele care publică rezumate și informații din diferite domenii sînt următoarele :
Zeitschrift für Chemie (*Z. Chem.*),
Uspechi Chimii (*Usp. Chem.*),
Angewandte Chemie (*Angew. Chem.*),
Chemical Reviews (*Chem. Reviews*),
Chemical Society Reviews

5. Cărți cu date tabelate

Se recomandă următoarele cărți :

LANDOLT-BÖRNSTEIN, „Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik", ed. a 6-a, volum 1 și următoarele, Springer Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg, 1950 și următoarele.

LANDOLT-BÖRNSTEIN, „Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaft und Technik", serie nouă, ed. K. H. Hellwege, vol. 1 ff, Springer Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg, 1961 ff;

NIKOLSKI, B. P., „Handbuch des Chemikers", vol. 1—3, VEB Verlag Technik, Berlin, 1957 ; pentru organicieni, foarte important vol. 2 : conține date tabelate despre proprietățile fizice ale combinațiilor organice și anorganice ;

PERELMAN, V. I. „Taschenbuch der Chemie", VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1960 ; tabele cu constante fizice ;

D'ANS-LAX, „Taschenbuch für Chemiker und Physiker", vol. 1—3, Springer Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg, 1964—1970.

VOGEL, H. U.v., „Chemiker-Kalender", Springer Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg, 1956.

6. Tratate

Un manual de practică de laborator nu poate să înlocuiască cursurile și tratatele de chimie organică. În cele ce urmează se vor face recomandări privind unele tratate de chimie organică.

Tratate de chimie organică

BEYER, H., „Lehrbuch der organischen Chemie"' ed. W. Walter, S. Hirzel Verlag, Stuttgart, 1973.

CHRISTEN, H. R., „Grundlagen der organischen Chemie", Sauerländer Verlag, Aarau, 1975.

FIESER, L. F. și FIESER, M., „Organische Chemie", Verlag Chemie G. m. — b. H., Weinheim/Bergstr., 1972.

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

FINAR, I. L., „Organic Chemistry", vol. 1—2, Longman Group, London, 1975.
HENDRICKSON, J. B., CRAM, D. J. şi HAMMOND, G. S., „Organic Chemistry", McGraw-Hill Book Comp., Tokyo, Togakusha, 1970.
LANGENBECK, W., „Lehrbuch der organischen Chemie", ed. W. Pritzkow, Verlag Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig, 1969.
MORRISON, R. T. şi BOYD, R. N., „Lehrbuch der organischen Chemie", Verlag Chemie G. m. b. H., Weinheim/Bergstr., 1974.
PETROV, A. A., BAL'JAN, CH. B. şi TROSCENKO, A. T., „Organiceskaja Chimija", Vyssaja skola, Moskau, 1973.
ROBERTS, J. D. şi CASERIO, M. C., „Basic Principles of Organic Chemistry", W. A. Benjamin Inc., New York/Amsterdam, 1965.
RUSKE, W., „Einführung in die organische Chemie", Verlag Chemie G. m. b. H., Weinheim/Bergstr., 1973.
MARCH, J., „Advanced Organic Chemistry", McGraw-Hill Book Comp., New York, 1968.
NENIŢESCU, C. D., „Chimie organică", vol. I — II, Ed. didactică şi pedagogică, Bucureşti 1973.
HENDRICKSON, J. B., CRAM, D. J. şi HAMMOND, G. S., „Chimie organică", Ed. ştiinţifică şi enciclopedică, Bucureşti, 1976.

Tratate despre mecanismele de reacţie în chimia organică

ALDER, R. W., BAKER, R. şi BROWN, J.M., „Mechanism in Organic Chemistry", John Wiley & Sons, Interscience, New York/London, 1971.
BECKER, H., „Einführung in die Elektronentheorie organisch-chemischer Reaktionen", VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1974.
ERNEST, I., „Bindung, Struktur und Reaktionsmechanismen in der organischen Chemie", Springer Verlag, Wien/New York, 1972.
GOULD, E. S., „Mechanismus und Struktur in der organischen Chemie", Verlag Chemie G. m. b. H., Weinheim/Bergstr., 1971.
HAUPTMANN, S., „Über den Ablauf organisch-chemischer Reaktionen", Akademie-Verlag, Berlin, 1973.
HINE, J., „Reaktivität und Mechanismus", Georg Thieme-Verlag, Stuttgart, 1966; „Physical Organic Chemistry", McGraw-Hill Book Comp., New York/Toronto/London, 1970.
INGOLD, C. K. „Structure and Mechanism in Organic Chemistry", Cornell University Press, Ithaca, New York, 1969.
SYKES, P., „Reaktionsmechanismen der organischen Chemie. Eine Einführung", Verlag Chemie G.m.b.H., Weinheim/Bergstr., 1974.
KOSOWER, E. M., „An Introduction to Physical Organic Chemistry", John Wiley & Sons, New York/London, 1968.
BADEA, F. şi KEREK, F., „Stereochimie", Ed. ştiinţifică, Bucureşti, 1974.
BADEA, F., „Mecanisme de reacţie în chimia organică" ediţia a II-a, Ed. ştiinţifică, Bucureşti, 1973.

Tratate de chimice organică tehnică

ASINGER, F., „Die petrolchemische Industrie", Akademie-Verlag, Berlin, 1971.

RIECHE, A., „Grundriss der technischen organischen Chemie", S. Hirzel Verlag, Leipzig, 1965.

7. Întocmirea referatelor

Datele, observaţiile făcute în timpul efectuării experienţei, ca, de exemplu, cantităţile de substanţă folosite, abaterile de la mersul propus al experienţei, modificările de culoare sau creşterea temperaturii, randamentul, sînt notate în *caietul (jurnalul) de laborator*. Filele acestui caiet se vor numerota, iar în dreptul fiecărui experiment se va trece şi data. Dacă este nevoie (dacă experienţele se fac pe baza datelor din literatură), în caiet se pot trece pe scurt şi indicaţiile date privind efectuarea experimentului.

După terminarea experienţei, pe baza jurnalului de laborator, se întocmeşte un referat care descrie în mod concret prepararea efectuată. Acesta trebuie să conţină : denumirea substanţei obţinute (nomenclatura, denumire populară), constante din literatură (temperatura de fierbere, punct de topire, densitatea, indice de refracţie), constante măsurate, ecuaţia reacţiei, cantităţile (toate datele în g şi mol), aparatura folosită, descrierea exactă a efectuării experienţei, diagrama de fierbere şi bilanţul, în cazul cînd s-a purificat produsul prin distilare, calculul de randament şi randamentul efectiv. Randamentul se dă în procente faţă de datele teoretice, luînd ca bază ecuaţia reacţiei. În cazul unor cantităţi neechivalente se va considera reactantul limitativ. Dacă în literatură există date în legătură cu randamentele obţinute de alţi autori, se va face comparaţie cu rezultatele proprii şi eventual se va încerca explicarea abaterilor de la aceste valori.

Consultînd literatura de specialitate, de multe ori se cere alegerea metodei de preparare cea mai avantajoasă dintr-un număr mare de posibilităţi. În acest caz, se sistematizează clar toate datele, metodele din literatură, se compară între ele, se notează indicaţiile privind condiţiile de lucru (temperaturi, presiune, concentraţii) la fiecare etapă.

În referat vor fi menţionate toate procedeele cunoscute din literatură, folosind prescurtările stabilite pentru indicaţiile bibliografice. Se va face o motivare scurtă privind procedeul ales şi se va descrie amănunţit tot mersul experimentului, pe baza datelor, observaţiilor făcute în caietul de laborator. Pentru fiecare etapă se calculează un randament parţial, iar la etapa finală se va calcula randamentul global, raportat la cantitatea de substanţă iniţială. Referatul se încheie cu discuţiile şi concluziile pe marginea rezultatelor obţinute, în comparaţie cu datele din literatură.

Referatul despre *analizele* efectuate (identificarea substanţei organice), trebuie să conţină clar toate caracterizările făcute în vederea identificării produsului. Calea urmată se expune pe scurt.

8. Literatură

Nowak, A., „Fachliteratur des Chemikers" VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1976.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

C. Noţiuni de bază

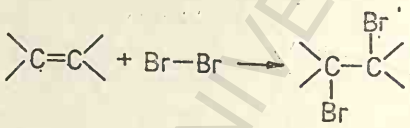
BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

1. Clasificarea reacțiilor în chimia organică

Reacțiile organice se pot clasifica după mai multe criterii : felul reacției, natura regrupării legăturilor, numărul moleculelor care participă în etapa determinantă de viteză etc.

1.1. Clasificarea după felul reacției

Reacții de adiție (simbol *Ad*), de exemplu :

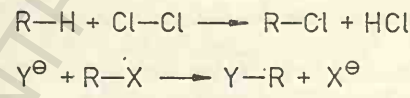


[C.1]

Reacție de eliminare (simbol *E*), de exemplu :

[C.2]

Reacție de substituție (simbol *S*), de exemplu :



[C.3]

În cele trei tipuri de reacții pot apare modificări.

1.2. Clasificarea după felul regrupării legăturilor

Reacții cu mecanism radicalic

În cursul acestor reacții, legăturile se desfac sau se refac simetric, adică apar produși intermediari (radicali, vezi D.1.) cu electroni nepereche.

Reacții ionice, polare

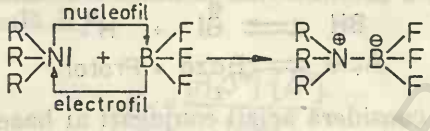
Legăturile se desfac sau se formează asimetric, adică electronii participanți la formarea legăturii vor rămîne la un partener de reacție sau sînt aduși în legătură numai de unul. În aceste reacții iau parte de obicei ioni, ionii

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

de carboniu apărînd numai ca produşi intermediari cu viaţă scurtă. La aceste tipuri de reacţii se deosebesc:

reacţii nucleofile [1]) (simbol N)
reacţii electrofile [2]) (simbol E)

Faptul că o reacţie este nucleofilă sau electrofilă se apreciază după natura reactantului. În orice caz, reacţiile nucleofile sau electrofile sînt ca şi reacţiile de oxidare şi reducere, fiind inseparabile, iar desemnarea unui partener de reacţie ca reactant, respectiv substrat, este adesea arbitrară [3]). Astfel, reacţia [C.4] se poate privi atît ca adiţie nucleofilă a trialchilaminei (reactant) la trifluorura de bor (substrat), cît şi ca adiţie electrofilă a trifluorurii de bor (reactant) la trialchilamină (substrat).



[C.4]

Reactanţi nucleofili

ioni negativi
combinaţii cu pereche de electroni neparticipanţi
combinaţii cu legătură dublă olefinică
aromatice

Reactanţi electrofili

ioni pozitivi
combinaţii cu nivele parţial ocupate cu electroni (acizi Lewis)
acetilene
combinaţii cu grupări carbonilice
halogeni

Dat fiind că reactantul nucleofil furnizează substratului simultan şi un electron, el poate fi privit şi ca un reducător, iar reactantul electrofil care acceptă un electron de la substrat poate fi considerat un oxidant. Pe de altă parte, substanţele nucleofile sînt considerate baze, respectiv baze Lewis, iar cele electrofile acizi, respectiv acizi Lewis.

1.3. Clasificarea reacţiilor după numărul moleculelor participante în etapa de reacţie determinantă de viteză

Reacţii monomoleculare
Reacţii bimoleculare
Reacţii trimoleculare

[1]) nucleofil = acceptor de nuclee.
[2]) electrofil = acceptor de electroni.
[3]) De obicei, reactantul este partenerul de reacţie mai simplu, iar substratul cel cu structură mai complicată.

Posibilitățile de clasificare arătate (C.1.1. pînă la C.1.3.) sînt combinate de multe ori, astfel se vorbește de adiție electrofilă, de substituție nucleofilă mono- sau bimoleculară sau de eliminare monomoleculară, respectiv bimoleculară. Simbolurile corespunzătoare sînt : Ad_E, S_N1, S_N2, $E1$, $E2$.

2. Noțiuni de acid, bază

Conform criteriului stabilit de BRÖNSTED, substanțele care cedează protoni sînt acizi, iar cele care acceptă, baze :

$$\begin{array}{ccccc} BH & \rightleftharpoons & \overset{\ominus}{B}| & + & H^{\oplus} \\ \text{Acid} & \rightleftharpoons & \text{Bază} & + & \text{Proton} \end{array} \qquad [C.5]$$

Bazele protonate se consideră acizii conjugați ai bazelor respective.

După LEWIS, toate substanțele cu deficit de electroni sînt acizi, iar cele cu perechi de electroni neparticipanți, baze.

Cele două definiții nu se suprapun totdeauna, motiv pentru care vor fi utilizate în paralel.

Astfel, acizii LEWIS BF_3, $ZnCl_2$, $AlCl_3$, $R_3C^{\oplus}$ (ioni de carboniu) nu sînt acizi, conform criteriului stabilit de BRÖNSTED, iar apa și toți hidroxiacizii nu sînt acizi, după LEWIS, pentru că nu au lipsă de electroni.

Caracterul acid sau bazic al substanțelor nu este legat de sarcina moleculei (compară acizii $H-Cl$, $H-\overset{\oplus}{N}H_3$, $H-SO_4^{\ominus}$), acesta fiind o proprietate relativă. Caracterul acid al unei substanțe se poate manifesta numai în prezența bazelor și invers, caracterul bazic numai în prezența acizilor :

$$\begin{array}{ccccccc} A-H & + & |B & \rightleftharpoons & \overset{\oplus}{B}-H & + & \overset{\ominus}{A}| \\ \text{Acid I} & + & \text{Bază II} & \rightleftharpoons & \text{Acid II} & + & \text{Bază I} \end{array} \qquad [C.6]$$

Se poate observa din ecuația de mai sus că aciditatea și bazicitatea nu se pot despărți, există o permanentă interdependență. În felul acesta acidul clorhidric gazos nu este acid decît în prezența unei baze, de exemplu, apa :

$$H-Cl + H-O-H \rightleftharpoons H-\overset{\oplus}{O}\begin{matrix} H \\ H \end{matrix} + Cl^{\ominus} \qquad [C.7]$$

Caracterul acid al acidului A—H se exprimă cu ajutorul constantei de echilibru a reacției C.6 :

$$K'_a = \frac{[\overset{\oplus}{B}H]\,[A^{\ominus}]}{[AH]\,[B]} \qquad [C.8]$$

Gradul de disociere și tăria acidului A—H are o valoare constantă numai pentru un anumit sistem, depinzînd de tăria bazei B.

Un caz particular foarte important este disocierea acidului în apă. În acest caz, ecuația [C.8] capătă următoarea formă:

$$K'_a = \frac{[H_3O^{\oplus}]\,[A^{\ominus}]}{[AH]\,[H_2O]} \qquad [C.9]$$

Avînd în vedere că $[H_2O]$ este practic constantă (55,5 mol · l^{-1}) se poate include în valoarea constantei de echilibru, obținînd constanta de aciditate convențională K_a:

$$K_a = \frac{[H_3O^{\oplus}]\,[A^{\ominus}]}{[AH]} \qquad [C.10]$$

Logaritmul cu semn negativ al K_a, analog cu pH, se notează cu pK_a[1]) („exponent de disociere"):

$$-\log K_a = pK_a \qquad [C.11]$$

pK_a este cu atît mai mic cu cît acidul este mai tare.

Pentru baze, se deduce în mod analog exponentul de disociere, pK_b. În soluții apoase, aciditatea și bazicitatea sînt legate prin intermediul produsului ionic al apei:

$$pK_b = 14 - pK_a \text{ și } pK_a = 14 - pK_b \qquad [C.12]$$

De multe ori, pentru ușurarea comparației valorilor, și bazicitatea se exprimă tot pe scara pK_a, folosind valoarea pK_b a acidului corespondent pentru a exprima tăria bazei, de exemplu:

$$NH_4^{\oplus} + H_2O \rightleftharpoons H_3O^{\oplus} + NH_3 \qquad pK_a = 9{,}21 \quad (pK_b = 4{,}79) \qquad [C.13]$$

$$CH_3NH_3^{\oplus} + H_2O \rightleftharpoons H_3O^{\oplus} + CH_3NH_2 \qquad pK_a = 10{,}62 \quad (pK_b = 3{,}38) \qquad [C.14]$$

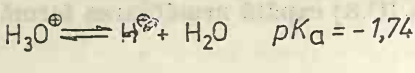
Valoarea pK_a a amoniacului este exponentul de aciditate al amoniului. În cartea de față, caracterizarea bazelor se va face cu valorile pK_a.

Acizii corespunzători aminelor sînt cu atît mai slabi (pK_a cu atît mai mare), cu cît mai puternic este legat protonul, adică cu cît baza este mai tare. Valorile din paranteză de la [C.13], respectiv [C.14] reflectă cele afirmate mai sus.

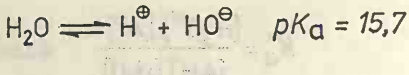
[1]) Definiția lui pK_a are sens numai la acizi protonici.

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Pentru majoritatea combinaţiilor chimice se pot scrie mai multe ecuaţii de echilibru şi deci, se pot calcula mai multe valori pK, de exemplu :



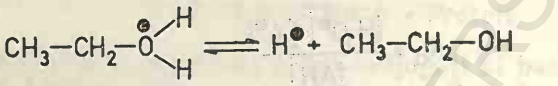
[C.15a]



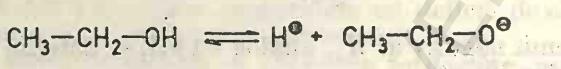
[C.15b]

Valoarea pK_a pentru *acidul Brönsted* apa, este în acelaşi timp şi valoarea pK_a pentru *baza*, ion de hidroxid. În vederea evitării confuziilor, este necesar să se precizeze la ce treaptă de disociere se referă valoarea pK_a dată.

Acelaşi lucru este valabil şi pentru echilibrele acido-bazice ale alcoolilor :

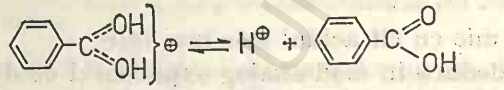


[C.16a]

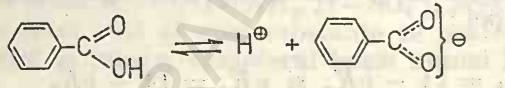


[C.16b]

şi acizilor carboxilici :



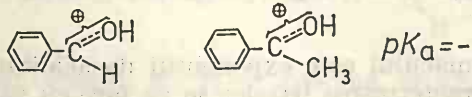
[C.17a]



[C.17b]

Forma protonată a alcoolilor [C.16a] are importanţă printre altele, în reacţia de formare a eterilor, catalizată de acizi minerali, în esterificarea cu acizii organici (vezi D.2.4.1.) şi la formarea olefinelor în medii acide (vezi D.3.1.4.). Forma protonată a acizilor carboxilici [C.17a] are importanţă în reacţia de esterificare cu alcooli (vezi D.7.1.5.1.).

Se poate observa formarea acizilor deosebit de tari în urma protonării grupărilor carboxil [C.17a] ! Acelaşi lucru se întîmplă şi în cazul aldehidelor şi cetonelor :



[C.18]

Substituenţii au influenţă mare asupra caracterului acid sau bazic al substanţelor organice (vezi D.7.), ceea ce în seria omoloagă a aromaticelor se exprimă cantitativ cu ajutorul ecuaţiei Hammett (vezi C.4.2.). Să se discute pe baza tabelului C.59 influenţa diverşilor substituenţi asupra acidităţii acizilor benzoici !

3. Despre desfășurarea în timp a reacțiilor organice

Variabilele principale care determină viteza de reacție (r) sînt concentrația reactanților și temperatura. Modul în care intervine concentrația în ecuația vitezei de reacție depinde de mecanismul reacției. Dacă reacția A + B → → C are loc într-o singură etapă, fără să apară produși intermediari, viteza de reacție se exprimă în felul următor:

$$r = k[\mathrm{A}]\,[\mathrm{B}] \qquad [\mathrm{C}.19]$$

unde: k — constantă de viteză;
[A], [B] — concentrațiile substanțelor A și B.

Constanta de viteză (k) este funcție de temperatură. Este aplicabilă ecuația lui Arrhenius:

$$k = Ae^{-\frac{E_A}{RT}} \qquad [\mathrm{C}.20]$$

Conform *teoriei ciocnirilor*, factorul preexponențial A este proporțional cu numărul ciocnirilor (Z), astfel $A = PZ$. Nu fiecare ciocnire duce la reacție; particulele trebuie să primească o anumită energie minimă (E_A), numită energie de activare, ca să pornească reacția. Numărul ciocnirilor care implică molecule care posedă energie de activare se poate calcula din legea de distribuție de tip Boltzmann. Această lege explică dependența exponențială a vitezei de reacție de temperatură [C.20]. În general, viteza reacțiilor organice se mărește de două sau de trei ori, la ridicarea temperaturii cu 10°C.

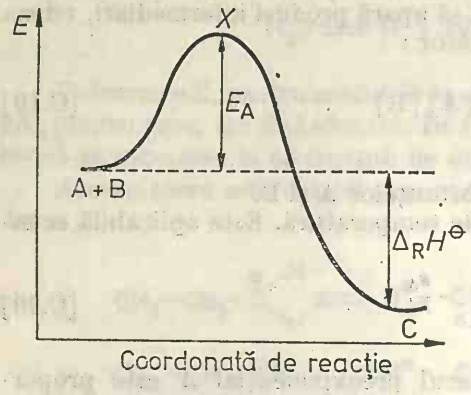
Ciocnirile particulelor cu energie suficient de mare nu sînt toate eficace, întrucît pentru producerea reacției este nevoie ca particulele să se afle într-o anumită poziție relativă. Valoarea constantei de viteză k, obținută din experiențe, este de multe ori, din acest motiv, cu mult mai mică decît cea calculată din E_A, T și Z. Pentru corecție, se introduce în calcul factorul P (factor steric, factor de probabilitate).

Explicația fenomenelor cinetice se face adesea, pe lîngă teoria ciocnirilor, cu ajutorul *teoriei stării de tranziție* sau, cum se mai numește, teoria complexului activat (teoria vitezelor absolute). Această teorie consideră că moleculele reactante formează un *complex activat* (stare de tranziție), care se caracterizează printr-un maximum de energie (punctul X în fig. C.21). Formarea complexului activat, așadar, nu se caracterizează prin apariția unei combinații intermediare (stare cu energie minimă, vezi punctul B în fig. C.22). Pe baza acestei teorii, constanta de echilibru are următoarea formă (vezi și în tratatele de chimie fizică, ecuația Eyring și Polanyi):

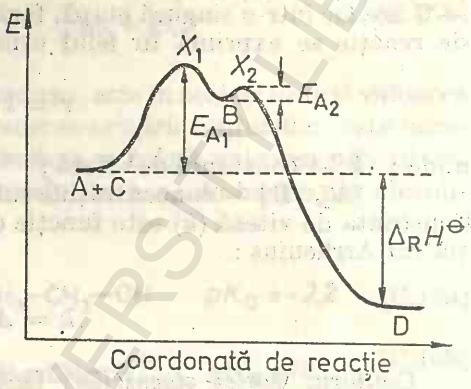
$$k = \frac{kT}{h}\, e^{\frac{\Delta S^{\neq}}{R}}\, e^{-\frac{\Delta H^{\neq}}{RT}} \qquad [\mathrm{C}.23]$$

unde: k — constanta Boltzmann;
h — constanta Planck.

Diferența de entalpie standard a stării inițiale și a complexului activat este entalpia de activare $\Delta H^{\neq}$, care corespunde energiei de activare E_A din teoria ciocnirilor ([C.20], fig. C.21). Variația entropiei între cele două stări, $\Delta S^{\neq}$, este entropia de activare, a cărei valoare este cu atît mai negativă



C.21. Variația de energie în cursul unei reacții



C.22. Variația de energie în cursul unei reacții cu treaptă intermediară

cu cît gradul de ordine al stării de tranziție este mai mare față de stările inițiale. Entropia de activare deci, are rolul factorului steric din teoria ciocnirilor, fiind o măsură a structurii spațiale a complexului activat. Astfel, în cazul reacțiilor bimoleculare, unde complexul activat este format din două molecule de reactant, variația de entropie este negativă, în timp ce la reacții monomoleculare, entropia de activare este adesea zero.

3.1. Reacții consecutive

Majoritatea reacțiilor din chimia organică se desfășoară în mai multe trepte, etape, prin formarea produșilor intermediari. În formarea compusului intermediar B (vezi fig. C. 22), sistemul trece mai întîi prin complexul activat X_1. Produsul intermediar B este de obicei bogat în energie, dar poate exista ca particulă (moleculă) reală, de exemplu, ion sau radical. Evident, datorită nivelului energetic ridicat, produsul intermediar B este foarte reactiv și cu o energie de activare mică E_{A_2}, trecînd prin starea a doua de tranziție X_2, se transformă în produs final. Din figura C.22 se constată că, procesul global decurge prin două reacții consecutive distincte, de tipul celei reprezentate în figura C.21. Produșii intermediari care se formează în reacțiile consecutive apar de cele mai multe ori, în concentrație foarte mică și analitic se decelează foarte greu sau deloc. Din aceste motive se încearcă determinarea mecanismului de reacție pe baza pro-

dușilor de reacție și a materiilor prime, ușor de determinat analitic. Se procedează în felul următor:

$$\text{Reacția globală: } A + C \longrightarrow D$$
$$\text{Mecanismul: } A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B\,;\; B + C \xrightarrow{k_2} D. \qquad [C.24]$$

considerînd k_1 mic față de k_{-1} și k_2, ceea ce înseamnă că B nu poate atinge decît concentrații foarte mici (aproximativ, nule). Se pot imagina două cazuri limită:

a) $k_{-1} \gg k_2$; în acest caz C va reacționa cu viteza specifică k_2, în măsura în care se formează, cu constanta de echilibru $K_c = k_1/k_{-1}$. Viteza de reacție globală va fi:

$$r_g = K_c k_2 [A][C] \qquad [C.25]$$

Se remarcă din [C.25] că viteza de formare a produsului final D nu depinde numai de reactivitatea lui B (măsurată prin k_2), ci și de concentrația lui, determinată de constanta de echilibru, K_c. Viteza mare de reacție se poate datora deci atît concentrației mărite a produsului B, cît și reactivității mărite a acestuia. Adesea, viteza de reacție prezintă un maxim în domeniul reactivităților medii ale produșilor intermediari.

b) $k_2 \gg k_{-1}$; în acest caz produsul intermediar B este instantaneu consumat prin reacția de formare a produsului final D. Viteza globală de reacție în acest caz va fi limitată de viteza producerii lui B:

$$r_g = k_1 [A] \qquad [C.26]$$

Se observă că în cazul a) concentrațiile substanțelor de pornire A și C au influență asupra vitezei de reacție, în timp ce în cazul b) numai concentrația lui A joacă rol.

3.2. Reacții competitive

Spre deosebire de reacțiile anorganice, în procesele cu substanțe organice apar foarte des reacții secundare care se desfășoară paralel, simultan. Astfel, combinația A poate reacționa în același timp cu B și C, dînd două produse finale distincte, D și E:

$$A + B \xrightarrow{k_1} D$$
$$A + C \xrightarrow{k_2} E \qquad [C.27]$$

La reacțiile paralele de același ordin, raportul produșilor finali D și E este constant în tot timpul reacției, fiind în același timp o măsură a reactivității relative pentru B și C față de A:

$$\frac{[D]}{[E]} = \frac{k_1 [B]}{k_2 [C]} \qquad [C.28]$$

B și C nu trebuie să fie neapărat două substanțe diferite, ele pot constitui două poziții diferite în aceeași moleculă (vezi și D.1.3.).

BCU IAȘI / CENTRALA UNIVERSITARĂ LIBRARY

Situația se complică dacă una sau mai multe reacții competitive sînt reversibile. Se presupune de exemplu că A reacționează reversibil spre a da B, cu viteza specifică k_1, respectiv k_{-1}, dar în același timp, A poate să se transforme și în C (k_2). Să se considere $k_1 > k_{-1} \gg k_2$.

$$C \xleftarrow{k_2} A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B \qquad [C.29]$$

Fie produsul C termodinamic mai stabil decît B. Imediat după începerea reacției, datorită valorii mari a constantei de viteză k_1 și implicit datorită stării de echilibru favorabile pentru $A \rightleftarrows B$ ($K_c = k_1/k_{-1}$), se formează o cantitate relativ mare din B, în timp ce din produsul C se formează foarte puțin, din cauza constantei de viteză k_2 foarte mici. Dacă se întrerupe reacția în acest moment se poate izola o cantitate mare din produsul *B*. În acest caz se vorbește despre *controlul cinetic* al reacției. Lăsînd însă reacția să se desfășoare în continuare, o parte din A se scoate din echilibrul $A \rightleftarrows B$, pentru a fi transformată în C prin procesul lent (k_2). Pentru a menține echilibrul însă, sistemul va transforma B în A, care iarăși reacționează spre a da C, în final transformîndu-se întreaga cantitate de B în C, compusul mai stabil din punct de vedere termodinamic. În felul acesta, lăsînd reacția să se desfășoare mult timp, în produsul final va prepondera C. În acest caz, se vorbește de *controlul termodinamic al reacției*.

Adesea este necesar ca o serie de reacții paralele să fie reduse la minim, în favoarea reacției dorite, pentru a obține randamente ridicate și produse de puritate superioară. Un rol important joacă în acest sens temperatura, dat fiind că reacțiile paralele pot avea răspuns diferit la modificarea temperaturii. Din ecuația [C.20] se observă că avînd energii de activare diferite vitezele de reacție se vor modifica diferit la ridicarea temperaturii. Reacțiile la echilibru, de asemenea, sînt diferit influențate de modificarea temperaturii.

Modalitatea cea mai importantă în conducerea unei reacții în sens dorit constă în catalizarea reacției. Un ideal, neatins încă de om, îl constituie biocatalizatorii (fermenți, sisteme de fermenți). Și în chimie s-au dezvoltat o serie de catalizatori care acționează foarte selectiv. Un exemplu tipic în acest sens îl constituie hidrogenarea oxidului de carbon spre a obține fie hidrocarburi, fie metanol respectiv alcooli superiori. Ambele tipuri de reacții au importanță industrială. Trebuie accentuat că un catalizator *accelerează reacția în egală măsură în ambele sensuri* și nu influențează poziția echilibrului.

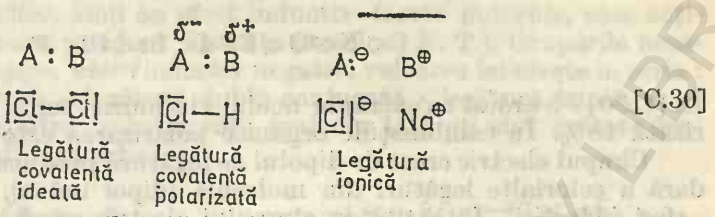
Alegerea adecvată a solventului poate să accelereze reacția dorită. Exemple în acest sens sînt descrise în D.2.2.1.

4. Influența substituenților asupra distribuției densității electronice în molecule și reactivitatea substanțelor organice

4.1. Distribuția densității electronice în molecule organice

Făcînd abstracție de legătura metalică, se deosebesc două tipuri fundamentale de legături: *legătura ionică* (*heteropolară*) și *legătura atomică* (*homeopolară, covalentă*). În ambele tipuri de legături, partenerii își formează un

octet stabil pe ultima orbită (regula octetului. G. N. LEWIS, 1916 [1]). Cele două feluri de legături reprezintă cazuri ideale, existînd un număr nelimitat de moduri intermediare de combinare a lor, de exemplu :



[C.30]

Natura legăturilor are influenţă majoră asupra proprietăţilor fizice şi chimice ale moleculei.

Moleculele cu legături covalente nu posedă forţe electrostatice din cauza electroneutralităţii şi în consecinţă, interacţiile electrostatice lipsesc. *Polarizabilitatea* [2]) acestor legături este însă relativ mare şi apar forţe intermoleculare dependente de polarizabilitate (de tip London, de dispersie; vezi tratatele de chimie fizică). Substanţele organice care posedă legături atomice cristalizează în reţele moleculare cu energie de reţea mult mai mică decît substanţele cu legături ionice. Din acest motiv, temperatura de fierbere, de topire sau de sublimare au valori mult mai coborîte decît la substanţele anorganice. Datorită polarizabilităţii foarte accentuate, moleculele solvenţilor organici interacţionează mai puternic cu cristalele moleculelor organice, decît un solvent (apa) foarte polar, dar slab polarizabil. Astfel, substanţele organice se dizolvă cu precădere în solvenţi organici. În reţele ionice cristalizează substanţele tipic anorganice şi ele se dizolvă foarte bine în solvenţi polari, de exemplu, apa.

Efecte electrostatice deosebit de puternice se pot observa la substanţele care formează legături intermoleculare *prin punţi de hidrogen.* Aceste legături se formează la grupările —OH, NH— cu atomi de oxigen şi azot [3]). Din acest motiv, combinaţiile ce conţin grupări hidroxil sau amino sînt hidrofile. În măsura în care creşte partea alchilică într-o moleculă de alcool, acid sau amină, scade solubilitatea substanţei în apă (de exemplu, în timp ce etanolul este foarte solubil în apă, *n*-butanolul este mai puţin solubil).

Etanolul fierbe la 78°C, etilmercaptanul la 35°C, dietileterul la 35°; apa este lichidă, hidrogenul sulfurat un gaz. Explicaţi aceste deosebiri!

4.1.1. Polarizarea şi efectul inductiv

Legătura covalentă pură poate să existe numai între atomi sau grupări atomice de acelaşi fel. Dacă atomii au afinitate diferită faţă de electroni, legătura care se formează este *polară*[4]), adică perechea de electroni de valenţă este deplasată în direcţia atomului cu afinitate electronică mai

[1]) Regula octetului este riguros valabilă numai în prima perioadă mică a sistemului periodic.

[2]) Mai exact, polarizabilitate electronică, adică uşurinţa cu care norul electronic poate fi deplasat sub influenţa unui cîmp electric exterior (de ex. dipolii unui solvent).

[3]) Şi la unele combinaţii cu fluor, de exemplu, acidul fluorhidric, se pot observa legături prin punţi de hidrogen.

[4]) A nu se confunda cu polarizabilitatea. Cea din urmă caracterizează uşurinţa cu care norul electronic este deplasat sub influenţa unui cîmp electric exterior, iar caracterul polar se referă la existenţa unui moment dipolar, în absenţa unui cîmp exterior.

mare. Afinitatea atomilor faţă de electroni depinde de poziţia elementului în sistemul periodic; ea creşte de la stînga la dreapta într-o perioadă şi în grupe de jos în sus:

$$C<N<O<F \quad I<Br<Cl<F \qquad [C.31]$$

În [C.30] s-a arătat ca exemplu acidul clorhidric, unde legătura este polarizată 18%. În combinaţiile organice polarizarea este mult mai redusă.

Cîmpul electric creat de dipolul de legătură produce polarizarea secundară a celorlalte legături din moleculă (dipol indus), fenomen denumit „*efect inductiv*". Intensitatea cîmpului electric creat de dipoli scade cu puterea a 3-a a distanţei şi astfel numai legăturile imediat învecinate sînt influenţate. Din aceste motive clorul, posedînd afinitate electronică, în *n*-clorpropenă pozitivează cel mai puternic atomii de carbon din poziţia α, cu mult mai slab cei din poziţia β şi cel mai puţin atomii în poziţia γ:

$$\overset{\delta\delta\delta^+}{CH_3}-\overset{\delta\delta^+}{CH_2}-\overset{\delta^+}{CH_2}-\overset{\delta^-}{Cl} \qquad [C.32]$$
$$\gamma \quad \beta \quad \alpha$$

Atomul polarizant se numeşte „atom cheie", iar influenţa sa polarizantă asupra legăturilor învecinate, *efect inductiv* (efect *I*). Pentru clasificare, se consideră nul efectul inductiv al unei legături C—H şi i se atribuie unui substituent efect inductiv negativ, $-I$, dacă electronii de valenţă sînt mai puternic atraşi decît de către atomul de hidrogen, şi efect inductiv pozitiv, $+I$, dacă respinge mai puternic electronii decît un atom de hidrogen [1]):

$$\overset{\delta^+}{Y}\longrightarrow\overset{\delta^-}{C} \qquad C-H \qquad \overset{\delta^+}{C}\longrightarrow\overset{\delta^-}{X} \qquad [C.33]$$
$$+I \qquad I=0 \qquad -I$$

Cu toate că polarizarea legăturilor nesaturate se poate caracteriza foarte bine prin simbolurile δ^+ şi δ^-, se poate întîlni şi o altă simbolizare, de exemplu:

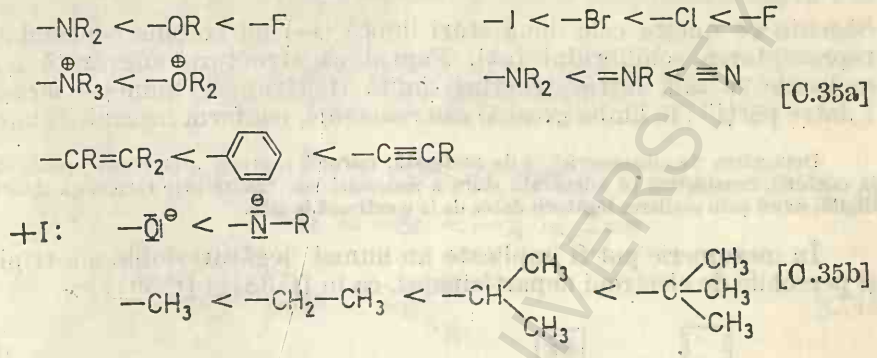
$$\overset{\delta^+}{R}-\overset{\delta^-}{CH}=\underline{O} \qquad R-\overset{\oplus}{CH}=\underline{\overset{\ominus}{O}} \qquad R-\underset{H}{\overset{|}{C}}=\underline{O} \longleftrightarrow R-\underset{H}{\overset{|}{\overset{\oplus}{C}}}-\underline{\overset{\ominus}{O}} \qquad [C.34]$$
$$a \qquad b \qquad c$$

[1]) Adesea se reprezintă doar sarcinile parţiale (vezi [C.32]) sau se indică efectul printr-o săgeată (vezi [C.33]). A nu se confunda cu simbolul utilizat mai înainte pentru legătură semipolară. Legătura semipolară nu este un tip special de legătură, ea reprezintă suprapunerea unei legături atomice şi a atracţiei ionice. Corect este dacă se notează astfel: $X^{\oplus} - Y^{\ominus}$.

Se observă că în locul săgeții drepte în [C.33] aici apare una curbată[1]). Simbolizarea [C.34c] trebuie evitată; s-a arătat mai sus întrucît în literatură se mai întîlnește (vezi și C.4.1.2.).

Datorită sarcinilor, ionii au efect inductiv foarte puternic, care acționează la distanțe mari (evident distanțe atomice; N. T.). Grupările nesaturate au, fără excepție, efect inductiv negativ, valoarea lui crește în seria: legătură dublă izolată <legătură dublă conjugată <legătură triplă.

Cîteva relații dintre substituenții mai des întîlniți sînt arătate mai jos (discutați această situație!):

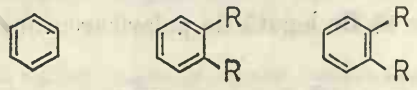


[C.35a] [C.35b]

Cu toate că efectul inductiv ar trebui să fie identic, atît în fază gazoasă, cît și în soluție totuși, grupele alchil dau doar în soluție un efect interpretabil ca efect inductiv pozitiv. În fază gazoasă e invers. Dat fiind că interesează numai reacțiile în soluție, se va vorbi numai de efectul pozitiv al grupelor alchilice. Deosebirile efectelor inductive ale diferitelor grupe alchilice sînt foarte mici. Aprecierea efectului inductiv al unui substituent se poate face din valorile σ_I din tabelul C.59.

4.1.2. Mezomerie și efecte mezomere

În moleculele cu legături duble și triple există și alte efecte deosebite. Astfel, într-o moleculă de benzen, conform formulării clasice, este de așteptat ca legăturile să formeze un hexagon avînd laturile de lungime diferită și substituiți în poziția orto să aibă doi izomeri (II și III).

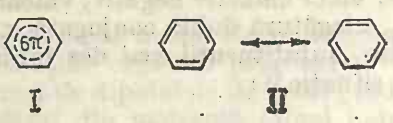


I II III [C.36]

Experiența demonstrează că lucrurile stau altfel. Molecula de benzen se poate reprezenta printr-un hexagon perfect (demonstrat prin spectre infraroșu, Raman, difracție de raze X și de electroni). Prin optica mecanicii ondulatorii, cei șase electroni π ai moleculei de benzen sînt repartizați

[1]) Punctarea simbolizează caracterul static (vezi și C. 4.1.2.).

uniform în sistemul conjugat (*„delocalizați"*) [C.37, I]. Dat fiind că formularea [C.36, I] nu redă această repartiție a electronilor π, se preferă reprezentările prin mai multe *„structuri limită"* [C. 37, II], în concordanță cu reprezentarea clasică. Aceste structuri limită nu reprezintă situații reale, mai aproape de adevăr ar fi o scriere rezultată din suprapunerea lor [C. 37, I]:



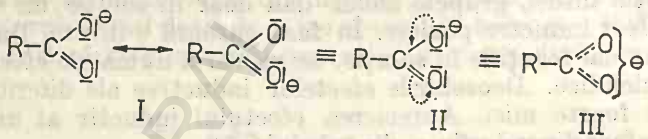
[C.37]

Săgeata ce unește cele două stări limită (↔) nu trebuie confundată cu reprezentarea echilibrului (⇌). Faptul că structura adevărată a unei molecule se află între structuri limită (fictive), se numește *mezomerie* („între părți"; în limba greacă) sau *rezonanță*, conform mecanicii cuantice.

Denumirea de „mezomerie" este preferată, întrucît expresia „rezonanță" poate să ducă la confuzii, considerînd că adevărata stare a moleculei s-ar realiza prin rezonanța structurilor limită, adică prin oscilarea legăturii duble de la o extremă la alta.

În mezomerie pot fi implicate nu numai legături duble sau triple, ci și perechile de electroni neparticipanți, ca în [C.38] și [C.39]:

[C.38]

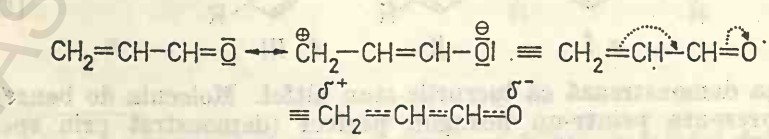


[C.39]

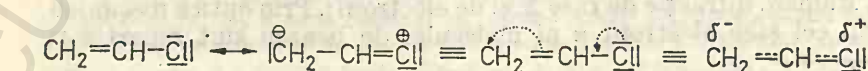
Proprietățile tiofenului sînt foarte apropiate cu cele ale benzenului, fiind „izoelectronice" (vezi, caracterul aromatic, D. 5.). Formulările [C.37,I] [C.38, II] și [C.39, III] exprimă starea reală a moleculei, redînd „delocalizarea" electronilor.

Săgețile punctate în [C.39, II], [C.40] și [C.41] exprimă starea *statică* a moleculei. Mai încolo, se vor folosi săgeți pline pentru a exprima modificările în starea electronică a moleculei în timpul reacțiilor (stare *dinamică*). În literatura de specialitate, de obicei, nu se ține seamă de această diferențiere utilizîndu-se numai săgeți pline.

Mezomeria poate să fie legată de polarizarea unei molecule:



[C.40]



[C.41]

Polarizaţia datorită mezomeriei în cazul moleculei de acroleină [C.40] este orientată în sensul efectului inductiv al oxigenului ($-I$), iar la clorura de vinil este orientată în sens contrar cu efectul inductiv $-I$. Capacitatea substituenţilor de a realiza stare mezomeră cu o dublă legătură învecinată se numeşte *efect mezomer*, semnul acestui efect fiind identic cu semnul polarizării substituentului produs prin mezomerie. Substituenţii care cedează electroni unei duble legături învecinate se numesc donori şi au efect mezomer pozitiv (efect $+M$); dimpotrivă, substituenţii care atrag electronii π ai dublei legături sînt acceptori de electroni şi posedă efect mezomer negativ (efect $-M$). Mai jos sînt redate efectele mezomere pentru cîţiva substituenţi :

$$+M: \quad -\overset{\oplus}{\underline{O}}\begin{matrix}\diagup R \\ \diagdown R\end{matrix} < -\bar{\underline{O}}R < -\bar{\underline{O}}I^{\ominus}$$

$$-\bar{\underline{F}}I < -\bar{\underline{O}}R < -\bar{N}R_2 \qquad [C.42]$$

$$-I < -Br < -Cl < -F^{*)}$$

$$-M: \quad =\bar{N}R < =\overset{\oplus}{N}\begin{matrix}\diagup R \\ \diagdown R\end{matrix} \qquad [C.43]$$

$$=CR_2 < =\bar{N}R < =\bar{\underline{O}}$$

$$\equiv CR < \equiv NI$$

Mărimea şi direcţia efectului de mezomerie al substituenţilor se pot deduce din valorile σ_R, din tabelul C.59.

Trebuie precizat că mezomeria redă starea electronilor în moleculă şi nu mişcarea lor. Această stare (statică) a electronilor determină energia stării fundamentale a moleculei. În reacţiile chimice electronii trebuie să se regrupeze într-un mod bine determinat, despre care mezomeria nu poate da informaţii. *Polarizabilitatea* în schimb este o măsură a mişcării electronilor în sistemul dat (mărime dinamică). În aprecierea reactivităţii unui sistem se au în vedere atît aspectele dinamice, cît şi cele statice în egală măsură.

4.2. Influenţa substituenţilor asupra reactivităţii moleculelor organice. Ecuaţia Hammett

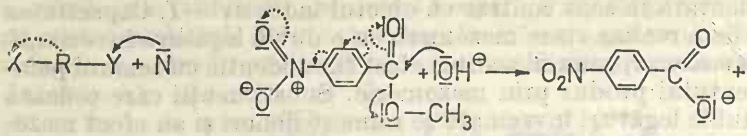
Este de aşteptat ca viteza reacţiilor polare să depindă, printre altele, de densitatea electronică la centrul de reacţie al substratului, adică, o densitate mare de electroni să favorizeze un atac electrofil, iar densitate mică un atac nucleofil.

Considerînd o combinaţie de forma X—R—Y cu centrul de reacţie Y şi un al doilea substituent X, care în timpul reacţiei nu se modifică, acest substituent va favoriza atacul nucleofil

* Această ordine neaşteptată se bazează pe faptul că electronii care participă la mezomerie sînt electroni $2p$, respectiv, starea hibridizată corespunzătoare a atomului de carbon şi fluor. Stările corespunzătoare la clor, brom şi iod sînt $3p$, $4p$ şi $5p$, nefavorabile din punct de vedere spaţial pentru formarea mezomeriei în combinaţia cu carbon.

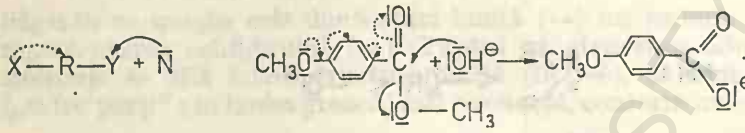
BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

al unui reactant N, dacă prin efectul inductiv și mezomer micșorează densitatea electronică la substituentul Y:



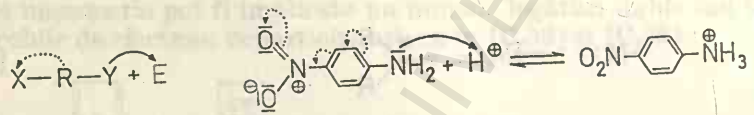
[C.44]

Un substituent X care exercită efect inductiv și mezomer pozitiv va micșora reactivitatea substanței față de un reactant nucleofil:

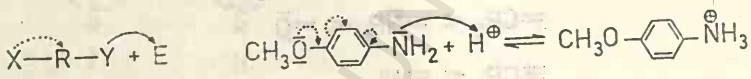


[C.45]

Situația se inversează în cazul unui reactant electrofil E, cînd reacția este împiedicată de un substituent acceptor de electroni ($-I$, $-M$) și accelerată de unul cu caracter donor ($+I$, $+M$):



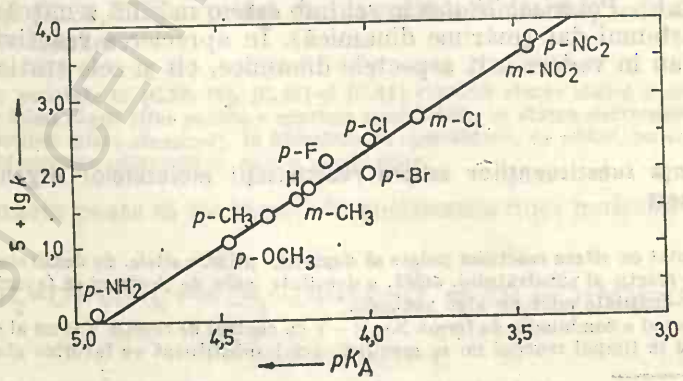
[C.46]



[C.47]

S-a găsit o relație empirică cantitativă pentru descrierea acestor influențe ale substituenților benzenului în pozițiile meta și para. Astfel, de exemplu, dacă se reprezintă grafic logaritmul constantei de viteză, k, a reacției de saponificare a esterului etilic al acizilor benzoici cu diferiți substituenți, în funcție de logaritmul constantei de disociere $K(= -pK_a)$, se obține o dreaptă (fig. C.48), a cărei ecuație este:

$$\log k = \rho \log K + b, \qquad [C.49]$$



C.48. Dependența vitezei de saponificare a esterilor etilici ai acidului benzoic *meta*- și *para*- substituiți de aciditatea acidului benzoic corespunzător

BCU IAȘI / CENTRU UNIVERSITAR LIBRARY

unde ρ este panta dreptei, iar *b* ordonata la origine. Împărţind constantele cu valorile acestora corespunzătoare compusului nesubstituit (X = H), se obţine :

$$\log \frac{k}{k_0} = \rho \log \frac{K}{K_0} \qquad [C.50]$$

de unde se defineşte efectul electronic al substituentului asupra acidităţii acidului benzoic prin

$$\sigma = \log \frac{K}{K_0} \qquad [C.51]$$

şi ecuaţia [C.50] devine :

$$\log \frac{k}{k_0} = \rho\sigma \qquad [C.52]$$

Relaţia [C.52] este cunoscuta *ecuaţie Hammett*, valabilă pentru o serie de reacţii ale benzenului meta-şi para-disubstituit şi se poate utiliza atit pentru constantele de viteză, cit şi pentru constantele de echilibru ale reacţiilor [1]). Această relaţie arată că viteza de reacţie relativă sau poziţia de echilibru ale unei reacţii (raportată la compusul standard, nesubstituit, X = H) este proporţională cu un parametru caracteristic substituentului, σ (*constantă* de substituent) şi cu unul caracteristic reacţiei, ρ (*constantă* de reacţie). σ este pozitivă, dacă substituentul pozitivează centrul de reacţie, şi negativă, dacă negativează centrul de reacţie, iar ρ are valoare pozitivă pentru reacţia care decurge mai rapid dacă centrul este pozitivat şi negativă dacă viteza de reacţie creşte prin negativarea centrului de reacţie. Astfel se poate scrie :

reacţii nucleofile : ρ pozitiv, reacţia este accelerată prin acceptorii de electroni ;
reacţii electrofile : ρ negativ, reacţia este accelerată prin donorii de electroni.

Valoarea lui ρ arată cit de sensibilă este desfăşurarea reacţiei la natura substituentului.

Constanta de substituent σ este o măsură a efectului electronic al substituenţilor în poziţia *meta* şi *para*, însumînd efectele inductive şi cele de mezomerie. Cîteva valori pentru σ sînt redate în tabelul C. 59.

Conform definiţiei, σ = 0 pentru X = H şi ρ = + 1,00 pentru disociaţia acidului benzoic *para* şi *meta* substituit în apă la 25°C.

Ecuaţia Hammett este o dreaptă, de obicei se foloseşte sub forma grafică $\sigma = f(\log k/k_0)$ (fig. C.55). Panta dreptei va fi ρ, a cărei semn dă indicaţii, în felul arătat mai sus, asupra mecanismului de reacţie.

Ecuaţia Hammett nu se aplică atunci cînd substituenţii, în afară de efectul electronic, exercită şi alte influenţe asupra centrului de reacţie (de exemplu, efecte sterice), cum este cazul în reacţiile cu derivaţi benzenici *orto*-disubstituiţi sau cu compuşi alifatici. De asemenea, apar abateri de la această regulă, cînd apare o interacţie directă între substituentul X şi centrul de reacţie Y ; astfel, de exemplu, substituenţii cu efect $-M$, în poziţia *para* (*p*-NO_2, *p*-CN etc.),

---

[1]) Dat fiind că logaritmul unei constante de echilibru este proporţional cu variaţia entalpiei libere standard a reacţiei, ΔG_0,

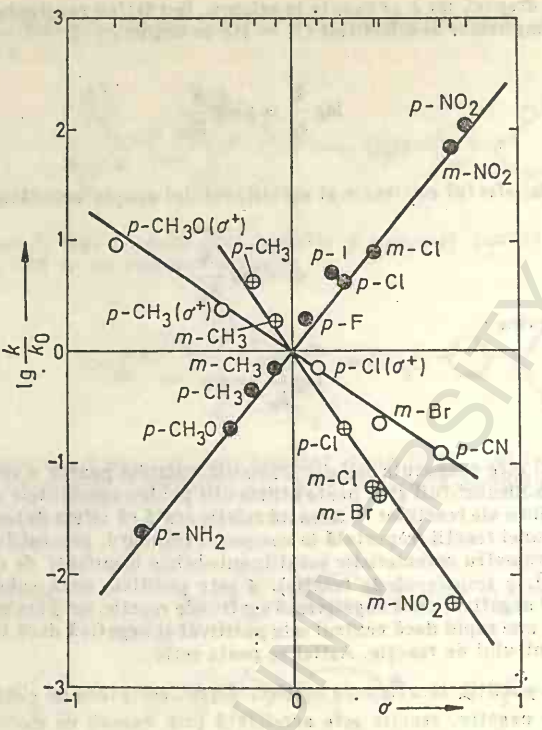
$$\Delta_R G^0 = - RT \ln K \qquad [C.53]$$

şi logaritmul constantei de viteză este proporţional cu variaţia entalpiei libere de activare a reacţiei, $\Delta G^{\neq}$ (vezi ec. [C.23]),

$$\Delta G^{\neq} = \Delta H^{\neq} - T\Delta S^{\neq} \qquad [C.54]$$

în ecuaţia Hammett este vorba de o relaţie liniară între cele două entalpii libere.

BCU IAŞI CENTRALA UNIVERSITY LIBRARY



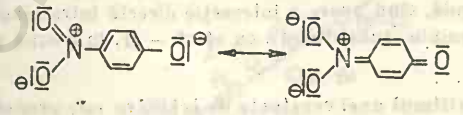
C.55. Dependența vitezelor de reacție de valoarea constantei σ.

●—● hidroliza alcalină a esterilor etilici ai acidului benzoic, 25°C, $\rho = +2{,}54$;

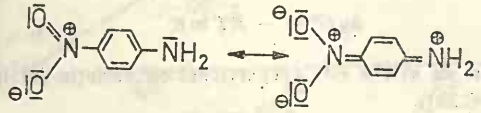
⊕—⊕ reacția anilinelor substituite cu clorură de benzoil, 25°C, $\rho = -2{,}78$;

○—○ bromurarea toluenului substituit; 80°C, $\rho = -1{,}39$ (pentru σ^+ vezi mai jos)

măresc mai mult aciditatea fenolilor și a ionilor de aniliniu decît este de așteptat pe baza valorilor σ corespunzătoare, datorită stabilizării suplimentare a ionilor fenolici sau de aniliniu printr-un efect de conjugare:

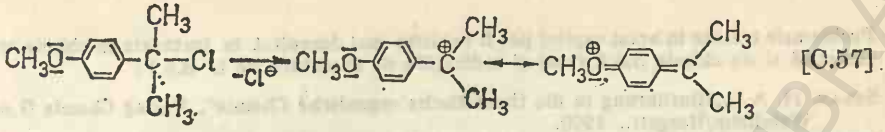


[C.56]



În aceste cazuri, este necesară folosirea unei constante de substituent modificate, valori σ Substituenții cu efect $+M$ în poziția *para* măresc mai mult vitezele de reacție la un centru pozitiv, decît este de așteptat pe baza valorilor σ normale. În acest caz, se folosesc constante σ^+, care reflectă stabilizarea suplimentară a centrului de reacție pozitivat, cum este cazul reacțiilor S_N1

(vezi D.2.1.1.) ale derivaţilor halogenaţi α, α-dimetilbenzil, unde, ca produs intermediar, apare cationul respectiv :



[C.57]

Constantele σ^+ sînt importante pentru utilizarea lor în reacţiile de substituţie electrofilă ale aromaticelor (vezi şi D.5.1.2.). Cîteva valori pentru σ^+ sînt arătate în tabelul C.59. Constantele σ, σ^- şi σ^+, pentru substituenţii în poziţia meta, sînt practic identice, dat fiind că în această poziţie nu este posibilă existenţa unei conjugări electronice (mezomerie). Astfel, valoarea σ_m *(meta)* este o măsură a efectului inductiv, iar σ_p (*para*) este suma efectelor inductive şi de mezomerie, iar diferenţa lor, $\sigma_p - \sigma_m$, va reprezenta efectul mezomer al substituentului. Practica arată însă că lucrurile nu stau chiar aşa, întrucît şi din poziţia *meta* poate să apară un efect de conjugare asupra centrului de reacţie (indirect). Dacă se consideră σ_I partea din σ datorită efectului inductiv şi σ_R partea ce revine mezomeriei, se poate scrie :

$$\sigma_p = \sigma_I + \sigma_R$$
$$\sigma_m = \sigma_I + 1/3\rho_R \qquad [C.58]$$

Valorile σ_I şi σ_R sînt redate în tabelul C.59. Se poate observa că aceste constante redau fidel efectele de inducţie şi de mezomerie ale substituenţilor (definite în C.4.1.1. şi C.4.1.2.). Din tabelul C.59 rezultă următoarele :

a) efectul inductiv acceptor este cu atît mai pronunţat, cu cît elementul (respectiv, atomul central al grupei) se află mai la dreapta şi mai sus în sistemul periodic (vezi substituenţii nr. 2, 3, 5, 9 şi 9, 10, 11, 12) ;
b) efectul inductivaal grupei creşte cu sarcina (vezi 1, 18) ;
c) efectul inductiv acceptor creşte de la hibridizarea atomului de carbon sp^3, spre sp^2 şi sp (vezi 5, 7) ;
d) efectul donor de conjugare al substituenţilor este cu atît mai mare, cu cît elementul (atomul de bază al grupei) se află mai la stînga ori mai sus în sistemul periodic (vezi 9, 3, 2 şi 12, 11, 10, 9) ;
e) la grupele cu heteroatom legat prin legătură dublă (acceptori de electroni) predomină acţiunea inductivă (vezi 13 pînă la 17) ;
f) grupele alchil au proprietăţi donore slabe.

Tabelul C.59

Constantele substituenţilor

Nr.	Substituent	σ_m	σ_p	σ_p^+	σ_I	σ_R	$\sigma_m - \sigma_p$ ($\approx \pm M$)
1	$N(CH_3)_2$	−0,21	−0,83	−1,7	0,10		0,62
2	NH_2	−0,16	−0,66	−1,3	0,10	−0,76	0,50
3	OH	0,12	−0,37	−0,92	0,25	−0,61	0,49
4	OCH_3	0,12	−0,27	−0,78	0,25	−0,50	0,39
5	CH_3	−0,07	−0,17	−0,31	−0,05	−0,13	0,10
6	$C(CH_3)_3$	−0,10	−0,20	−0,26	−0,07	−0,13	0,10
7	C_6H_5	0,06	−0,01	−0,18	0,10	−0,09	0,07
8	H	0	0	0	0	0	0
9	F	0,34	0,06	−0,07	0,52	−0,44	0,28
10	Cl	0,37	0,23	0,11	0,47	−0,24	0,14
11	Br	0,39	0,23	0,15	0,45	−0,22	0,16
12	I	0,35	0,18	0,14	0,39	−0,10	0,17
13	$COOC_2H_5$	0,37	0,45	0,48	0,30	0,20	−0,08
14	$COCH_3$	0,38	0,50		0,28	0,25	−0,12
15	CN	0,56	0,66	0,66	0,58	0,07	−0,10
16	SO_2CH_3	0,60	0,72		0,59	0,14	−0,12
17	NO_2	0,71	0,78	0,79	0,63	0,15	−0,07
18	$N(CH_3)_3^{\oplus}$	0,88	0,82	0,41	0,86	0,00	0,06

5. Indicații bibliografice

Problemele tratate în acest capitol pot fi regăsite mai dezvoltat în tratatele de chimie organică teoretică și de chimie fizică (vezi și indicațiile de literatură de la B.6.):

Staab, H. A., „Einführung in die theoretische organische Chemie", Verlag Chemie G.m.b.H., Weinheim/Bergstr., 1970.

Vol'kenstejn, M. V., „Struktur und physikalische Eigenschaften der Moleküle", B. G. Teubner-Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1960.

Wiberg, K. B., „Physical Organic Chemistry", John Wiley&Sons, New York/London, 1964.

Frost, A.A. și Pearson, R. G., „Kinetik und Mechanismen homogener chemischer Reaktionen", Verlag Chemie G.m.b.H., Weinheim/Bergstr., 1964.

Bittrich, H. J., Haberland, D. și Just, G., „Leitfaden der chemischen Kinetik", VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1973.

Von Schwetlick, K. ș.a., „Chemische Kinetik", VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1973.

Sykes, P., „Reaktionsaufklärung", Verlag Chemie G.m.b.H., Weinheim/Bergstr., 1973.

Schwetlick, K., „Kinetische Methoden zur Untersuchung von Reaktionsmechanismen", VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1971.

Weissberger, A., „Technique of Organic Chemistry", vol. VIII/1—2, Interscience Publ., New York/London, 1963.

Heublein, G., *Z. Chem.*, 6 (1966), 201—212.

Hammett, L. P., „Physikalische Organische Chemie", Akademie Verlag, Berlin, 1976.

În legătură cu relația Hammett se recomandă:

Jaffe, H. H., *Chem. Reviews*, 53 (1953), 191.

Pal'm, V. A., *Usp. Chim.*, 30 (1961), 1069.

Wells, P. R., *Chem. Reviews*, 63 (1963), 171.

Leffler, J. E. și Grunwald, E., „Rates and Equilibria of Organic Reactions", John Wiley &Sons, New York/London, 1963.

Pal'm, V. A., „Grundlagen der quantitativen Theorie organischer Reaktionen", Akademie Verlag, Berlin, 1971.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

D. Chimia organică preparativă

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Despre folosirea prescripțiilor de lucru și a tabelelor

Pentru prepararea fiecărei substanțe vor fi date metode generale, care pot fi considerate ca prescripții standard pentru metoda respectivă, folosirea lor nefiind limitată la exemplele date. În folosirea acestor metode la alte substanțe trebuie ținut cont de particularitățile chimice ale acestora, în special la prelucrarea produșilor de reacție. Metodele, avînd indicații generale, redau esența lucrărilor, dar nu dau amănunte despre obținerea randamentelor optime în fiecare caz. Pentru aceasta, este nevoie, ca aproape în toată chimia organică, stabilirea de fiecare dată, a unor condiții de reacție specifice.

Metodele descrise sînt valabile (dacă nu există altă indicație în acest sens) atît pentru prepararea macrocantităților, cît și pentru semimicrocantități. Prin „macrocantitate" se înțelege în general 0,1—1 mol, iar prin semimicrocantitate, 1—10 mmol (~0,1 — 2 g) substanță. Despre tehnica de lucru în cele două cazuri se găsesc informații în capitolul A.

Unele prescripții sînt specifice pentru scopuri analitice și au caracteristici aparte. Deci nu se pune accent atît pe randament, cît pe valabilitatea generală a metodei.

Indicațiile privind temperaturile de fierbere sînt date din literatură sau obținute din determinări. Nu se dau domenii de fierbere, întrucît studentul, pe baza datelor din A.2.3.2.2., trebuie să fie în stare să constate aceste lucruri singur. Datele de presiune la temperatura de fierbere arată dacă distilarea se face la presiunea atmosferică, la vidul realizat de o trompă de apă sau e nevoie de vid înaintat.

Solvenții din paranteză, după punctul de topire, indică mediul în care se poate face recristalizarea substanței în cauză.

Pe lîngă metodele descrise, sînt indicate și altele, din literatură, mai ales în limbile de circulație (rusă, engleză, franceză), pentru a da posibilitate studenților să-și adîncească cunoștințele de limbă.

În tabelul următor sînt date cîteva prescurtări frecvent folosite în literatura de specialitate germană și în Chemisches Zentralblatt :

A.	alcool etilic	Darst.	preparare
Ae.	dietileter	Dest.	distilare
Ausb.	randament	dest.	distilă
Best.	determinare	*DK*	constantă dielectrică
Bldg.	formare	Eig.	proprietate
Bzl.	benzen	*F.*	temperatură de topire
Chlf.	cloroform	Fl.	lichid (substantiv)
D^{20}	densitate (la 20°C, raportat la apă la 4°C)	fl.	lichid (adjectiv)
		Konz.	concentrație

konz.	concentrat	Sek.	secunde
korr.	corectat	Std.	ore
Kp.	punct de fierbere	std.	de ore
krist.	cristalizare	unlösl.	insolubil
lösl.	solubil	Verb.	combinație
Lsg.	soluție	verd.	diluat
Lsgm.	solvent	Vol.	volum
Min	minute	W	apă
n_D^{20}	indice de refracție (la 20°C) pentru linia *D*)	wss.	apos
		Zers.	descompunere
PAe.	eter de petrol	$[\alpha]_D^{20}$	rotirea specifică a planului luminii polarizate (pentru linia *D* la 20°C)
Prod.	produs		
Rk.	reacție		

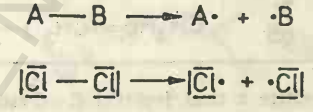
Pluralul substantivelor prescurtate adesea se redă prin dublarea ultimei litere, de exemplu, *FF* = temperaturi de topire, K_{pp} = temperaturi de fierbere. Prescurtarea indicațiilor bibliografice, vezi la B.2.

1. Substituția radicalică

1.1. Producerea și stabilitatea radicalilor

Radicalii „liberi" sînt produși intermediari foarte reactivi ai reacțiilor chimice.

Radicalii [1]) sînt molecule sau atomi cu unul sau mai mulți electroni neîmperecheați, care iau naștere prin decuplarea unei perechi de electroni. Modul cel mai simplu de formare a radicalilor o constituie desfacerea simetrică a unei legături homeopolare (homoliză[2]) :

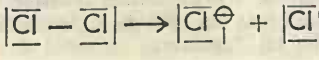


[1.1]

În asemenea reacții particulele nu sînt încărcate, energia necesară desfacerii legăturii este tocmai energia de disociere (vezi tabelul 1.2). În funcție de felul energiei puse în joc pentru a provoca reacția, se deosebesc diferite metode de formare a radicalilor :

[1] A nu se confunda radicalii cu „resturi" organice R, folosite în formule chimice.

[2]) Prin heteroliză se înțelege ruperea asimetrică a legăturii, de ex.

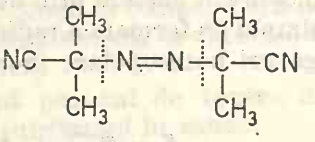


Ruperea legăturii cu energie termică (termoliza)

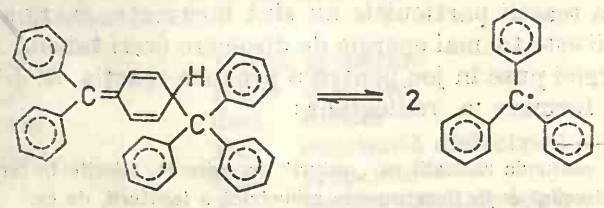
Echilibrul de disociere a substanţelor cu energie de legătură mică, chiar la temperaturi joase, este deplasat în partea produşilor de disociere, astfel, de exemplu, soluţia 0,1 molară în benzen a 1-difenilmetilen-4-trifenilmetil-2,5-ciclohexadienei [1] ($\Delta_D H^0_{C-C} = 11$ kcal · mol^{-1}), la temperatura camerei, conţine 2% radicali trifenilmetil (vezi [1.3]). Aceşti radicali, care se formează uşor şi sînt relativ „durabili", se numesc radicali stabili.

Tabelul 1.2

Entalpii de disociere (în kcal·mol^{-1}; 25° C)*

H—H	104	H—F	136
F—F	37	H—Cl	103
Cl—Cl	58	H—Br	88
Br—Br	46	H—I	71
I—I	36		
		HO—H	120
H_3C-CH_3	88	HOO—H	90
H_2N-NH_2	56	$(CH_3)_3CO-H$	102
HO—OH	51		
		$(CH_3)_3CO-OC(CH_3)_3$	37
CH_3-H	104	$C_6H_5COO-OCOC_6H_5$	30
CH_3CH_2-H	98	$CH_3-N=N-CH_3$	46
$(CH_3)_2CH-H$	94		
$(CH_3)_3C-H$	91		31
C_6H_5-H	104		
$CH_2=CHCH_2-H$	85		
$C_6H_5CH_2-H$	85	CH_3Hg-CH_3	52

*) Simbolul entalpiei de disociere a unei legături C—C este $\Delta_D H^0_{C-C}$ şi a unei legături C—H, $\Delta_D H^0_{C-H}$ etc.



[1.3]

[1] Structura dimerului radicalilor trifenilmetilici (considerat multă vreme ca hexafenileten) arătată aici a fost atribuită încă din 1905 de P. JACOBSON. Rezultatele cercetărilor recente sînt în sprijinul afirmaţiilor lui Jacobson.

Legăturile cu energie de disociere 30—40 kcal·mol^{-1}, ca la peroxizi şi la combinaţiile alifatice ale azotului, disociază la temperaturi nu prea mari, 70—150°C. Asemenea combinaţii pot fi folosite ca generatoare de radicali, de exemplu, pentru iniţierea reacţiilor în lanţ (vezi mai jos).

La temperaturi în jur de 1000°C disociază chiar şi hidrocarburile cele mai stabile, motiv pentru care reacţiile majorităţii combinaţiilor organice, la asemenea temperaturi, au loc prin mecanism radicalic (procese de cracare, piroliză).

Ruperea legăturii cu energie radiantă (fotoliză [1]), radioliză [2])

Energia unei cuante de radiaţie luminoasă se calculează din ecuaţia lui Planck, $E = h\nu$. Deci, lumina UV cu lungimea de undă, $\lambda = 300$ nm, echivalează cu o energie de 95 kcal·mol^{-1}. Comparînd cu datele din tabelul 1.2, se constată că prin iradiere cu lumină UV, aproape toate legăturile se pot desface. Calculaţi energiile pentru lumina galbenă ($\lambda = 600$ nm) şi cea violetă ($\lambda = 400$ nm), apoi apreciaţi dacă lumina roşie ($\lambda = 700$ nm) poate să ducă la disocierea moleculei Cl_2.

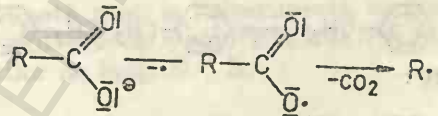
Din punct de vedere fotochimic sînt eficace numai radiaţiile care sînt absorbite de substanţă. De multe ori, reactantul nu absoarbe la lungime de undă respectivă şi această funcţie o preia „sensibilizatorul", care nu participă la reacţie, dar absoarbe radiaţia şi energia primită o transmite, printr-un transfer neradiant reactantului (de exemplu, clorofila în procesul de fotosinteză).

Formarea radicalilor prin procese redox (energie chimică)

Multe procese redox sînt legate de formarea radicalilor printr-un transfer unielectronic, de exemplu :

$$Fe^{2\oplus} + R{-}\underline{O}{-}\underline{O}{-}H \longrightarrow Fe^{3\ominus} + \underline{O}H^{\ominus} + R{-}\underline{O}\cdot \qquad [1.4]$$

Vezi în acest sens şi D.1.6. Sinteza Kolbe, a hidrocarburilor, prin electroliza soluţiilor de săruri ale acizilor carboxilici, se caracterizează prin asemenea procese :



$$2\,R\cdot \longrightarrow R{-}R \qquad [1.5]$$

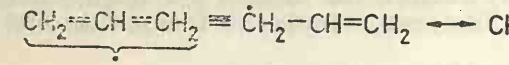
Ruperea legăturii cu energie mecanică

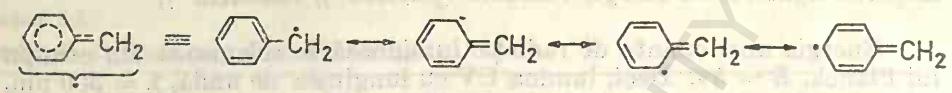
Ultrasunetele, agitare puternică, fărîmiţare într-o moară vibrantă pot provoca disociere (mecanochimie).

Se constată din tabelul 1.2 că legăturile au energii de disociere foarte diferite, iar în cadrul aceluiaşi tip de legătură energia variază în funcţie

[1]) Fotoliză : disociere sub influenţa radiaţiilor UV sau din domeniul vizibil.
[2]) Radioliză : disociere sub influenţa radiaţiilor bogate în energie.

de structura moleculei (vezi legăturile C—H în diferite molecule). În general, energia necesară disocierii unei legături este cu atît mai mică, cu cît radicalii rezultaţi sînt mai stabili (au energie mai mică). Stabilitatea radicalilor depinde de interacţia electronului necuplat cu restul moleculei. Mezomeria substituenţilor, de exemplu, micşorează foarte mult energia de disociere. Electronul radicalic poate să fie delocalizat, ca şi perechile de electroni π, pentru a forma sisteme mezomere (vezi C.4.1.2.):





[1.6]

În felul acesta, energia de disociere a legăturii benzil-H, alil-H, 85 kcal·mol^{-1} este mai mică în comparaţie cu alte tipuri de legături C—H. De reţinut, tot în acest context, este energia de disociere deosebit de coborîtă a compuşilor care prin disociere dau radicali trifenilmetilici (de exemplu, [1.3]!

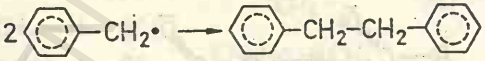
Energia de disociere a legăturii C—H în seria metan, etan, propan şi izobutan variază între 104 şi 91 kcal·mol^{-1}, micşorîndu-se datorită unor efecte sterice. Astfel, în radicalul terţ-butil, care are o structură plană, grupele metil sînt mult mai îndepărtate una de alta şi n-au impedimente sterice, faţă de izobutanul cu structură tetraedrică. Situaţie asemănătoare se întîlneşte şi la formarea radicalilor trifenil metilici [1.3].

1.2. Reacţii cu radicali liberi. Reacţii radicalice înlănţuite

Se deosebesc:

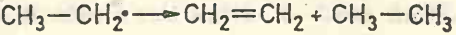
Reacţii în care se pierde caracterul radicalic

a) Recombinarea a doi radicali[1]):



[1.7]

b) disproporţionare:



[1.8]

Reacţii în care se transferă caracterul radicalic

a) descompunerea sau izomerizarea radicalului:

[1.9]

[1]) Prin combinarea a doi radicali se eliberează energia care a fost necesară pentru disociere. Moleculele cu mai mulţi atomi pot prelua această energie, dar, în cazul combinării atomilor, energia aceasta se cedează unui al treilea partener (molecule, pereţi) prin ciocnire.

b) adiție la legături multiple:

$$Br\cdot + CH_2{=}CH_2 \longrightarrow BrCH_2{-}CH_2\cdot \qquad [1.10]$$

Acest tip de reacție va fi tratat în capitolul D.4.3.

c) substituție:

$$R{-}H + Cl\cdot \longrightarrow R\cdot + H{-}Cl \qquad [1.11]$$

Substituțiile radicalice de interes practic sînt acelea prin care este atacată legătură C—H.

De obicei, tipurile de reacții amintite apar combinate.

Dacă radicalul este suficient de reactiv (vezi D.1.3.), va reacționa ușor prin adiție sau substituție cu un substrat (eventual cu solventul). Concentrația lor nu atinge niciodată valori apreciabile (cu alte cuvinte, au viață foarte scurtă). Reacțiile de recombinare și disproporționare sînt puțin probabile în acest caz.

Radicalii cu reactivitate redusă, care n-au la dispoziție un substrat sau solventul adecvat cu care să reacționeze, vor participa, aproape exclusiv, numai la recombinări și disproporționări. Aceste reacții sînt favorizate de concentrația ridicată a radicalilor. În cazuri extreme, concentrația radicalilor poate să atingă valori atît de mari, încît se vorbește de radicali stabili (vezi D.1.1.).

Transferarea caracterului radicalic moleculelor, în anumite condiții, se poate repeta foarte des, ducînd la *reacții radicalice în lanț*. Halogenarea combinațiilor organice se produce printr-o asemenea reacție în lanț:

$$X{-}X \longrightarrow 2X\cdot \qquad \text{Reacție de inițiere} \qquad [1.12a]$$

$$X\cdot + R{-}H \longrightarrow R\cdot + H{-}X \qquad \text{Reacție de propagare} \qquad [1.12b]$$

$$R\cdot + X{-}X \longrightarrow R{-}X + X\cdot \qquad \text{etc.} \qquad [1.12c]$$

Acest ciclu se repetă pînă la întreruperea lanțului. Principalele reacții de întrerupere sînt cele de recombinare și disproporționare ale radicalilor (ale purtătorilor de lanț, $R\cdot$, $X\cdot$):

$$X\cdot + X\cdot \longrightarrow X{-}X$$

$$R\cdot + X\cdot \longrightarrow R{-}X \qquad \text{Reacție de întrerupere a lanțului} \qquad [1.12d]$$

$$R\cdot + R\cdot \longrightarrow R{-}R$$

Întreruperea reacției în lanț poate surveni și în urma reacției radicalilor cu molecule de solvent sau cu acizi și inhibitori. Inhibitorii sînt sau radicali stabili (oxigen, oxid de azot), care se combină cu purtătorii de lanț sau combinații (iod, hidrochinonă, chinonă), care prin reacția cu purtătorul de lanț dau radicali săraci în energie, incapabili să continue lanțul (vezi, de exemplu, [1.16]).

În reacţiile de iniţiere se formează purtătorii de lanţ. În această categorie intră toate reacţiile de formare a radicalilor discutate în D.1.1. Astfel, prin fotoliza moleculei Cl_2 se formează doi atomi de clor, care sînt iniţiatorii reacţiei de clorurare radicalică (vezi 1.12). Foarte des, declanşarea reacţiei se face prin adăugarea unor *iniţiatori* care sînt substanţe capabile să furnizeze radicali la un aport energetic minim (de exemplu, peroxizi, azoderivaţi; vezi şi tabelul 1.2). Radicalii care iau naştere din descompunerea iniţiatorului formează purtătorul de lanţ, printr-o reacţie subsecventă, de exemplu:

$$(CH_3)_3CO-OC(CH_3)_3 \longrightarrow 2\,(CH_3)_3CO\cdot$$
$$(CH_3)_3CO\cdot + R-H \longrightarrow (CH_3)_3CO-H + R\cdot \qquad [1.13]$$

Formulaţi reacţia în lanţ la bromurarea toluenului, avînd ca iniţiatori azo-bis-*izo*-butironitril sau peroxid de benzoil!

Numărul ciclurilor dintr-o reacţie în lanţ ce revin unui singur radical iniţiator se numeşte *lungimea lanţului*. În iniţierea fotochimică, numărul ciclurilor declanşate de o cuantă absorbită se numeşte *randament cuantic*.

1.3. Reactivitate şi selectivitate în substituţia radicalică

Un radical este capabil să declanşeze reacţii de substituţie, dacă procesul este exoterm [1]). Pentru reacţiile în lanţ este valabil acelaşi principiu, cu deosebirea că aici unele etape pot fi şi endoterme, dacă suma căldurilor de reacţie a tuturor etapelor este negativă.

Entalpia standard de reacţie, $\Delta_R H°$, este diferenţa dintre entalpiile de disociere a legăturilor noi formate şi cele desfăcute în timpul reacţiei. Astfel, pentru primul pas al reacţiei de propagare în clorurarea etanului [1.12b],

$$Cl\cdot + H-CH_2CH_3 \longrightarrow Cl-H + \cdot CH_2CH_3 \qquad [1.14]$$

entalpia standard molară va fi:

$$\Delta_R H^{\ominus}_{298} = \Delta_D H^{\ominus}_{CH_3CH_2-H} - \Delta_D H^{\ominus}_{H-Cl} = -5\,kcal\cdot mol^{-1}$$

Atomul de clor poate să atace legătura stabilă C—H în etan, întrucît se formează o legătură şi mai stabilă H—Cl. Etapa următoare a reacţiei în lanţ, propagarea lanţului [1.12c], este de asemenea exotermă şi astfel, odată iniţiată printr-un atom de clor (care se formează relativ uşor din molecula de clor), reacţia se desfăşoară în întregime.

---

[1]) Această constatare nu este general valabilă pentru reacţiile chimice, totuşi experienţa dovedeşte că în cazul reacţiilor de tip radicalic este adevărată.

Atomul de iod nu este capabil să reacționeze cu etanul, iar iodurarea directă a hidrocarburilor, în condiții normale, nu are loc. Deși disocierea moleculei de iod se face cu mai multă ușurință decît a moleculei de clor, cîștigul de energie la formarea legăturii I—H este de numai 71 kcal · ·mol^{-1} [1] și reacția de iodurare a etanului ar fi endotermă :

$$I\cdot + H{-}CH_2CH_3 \longrightarrow IH + \cdot CH_2CH_3$$

$$\Delta_R H^{\ominus}_{298} = \Delta_D H^{\ominus}_{CH_3CH_2-H} - \Delta_D H^{\ominus}_{I-H} = +27 \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1} \qquad [1.15]$$

Iodul funcționează ca inhibitor în reacții radicalice, el preia proprietatea radicalică, dar nu poate să o transmită substratului :

$$\begin{aligned} R\cdot + I{-}I &\longrightarrow RI + I\cdot \\ I\cdot + R{-}H &\not\longrightarrow HI + R\cdot \end{aligned} \qquad [1.16]$$

Reactivitatea unui radical, față de un substrat, este cu atît mai mare, cu cît este mai mare energia degajată prin formarea noii legături, adică cu cît este mai mare energia de disociere a acestei legături. Urmărind reacția unui anumit radical cu diverse legături C—H, se constată că procesul este cu atît mai exoterm, cu cît este mai coborîtă energia de disociere a acestei legături. În felul acesta, reactivitatea legăturilor C—H la un carbon terțiar (3°) este mai mare decît la cele secundare (2°) și primare (1°). Deosebit de ușor se rup legăturile C—H în poziție alilică (de exemplu, propenă, toluen). Explicați acest lucru în baza tabelului 1.2 !

Din punct de vedere cinetic se apreciază reactivitatea unui radical prin viteza specifică cu care atacă o anumită legătură. Cu toate că termodinamica poate să aprecieze doar că o reacție de substituție radicalică poate sau nu să aibă loc, totuși se observă că reacțiile puternic exoterme decurg mai rapid decît cele mai puțin exoterme. Deci, din date termodinamice este posibilă aprecierea reactivității unui radical. În mod analog se procedează și pentru aprecierea reactivității legăturii ce se atacă. De obicei, reactivitatea se dă ca o mărime relativă, raportată la o combinație standard. Pentru determinarea reactivității diferiților radicali, aceștia vor fi puși să reacționeze în aceleași condiții cu același substrat (de exemplu, toluen) și constantele de viteză găsite se raportează la una din aceste constante luată ca etalon. Din determinări de acest fel s-a găsit următoarea serie de reactivități :

$$F\cdot > HO\cdot > Cl\cdot > CH_3\cdot > Br\cdot > ROO\cdot \qquad [1.17]$$

Aprecierea reactivității legăturilor C—H, (1°), (2°), (3°) se face prin reacția cu același radical a substanțelor ce conțin aceste legături și raportarea constantelor de viteză la, de exemplu, C—H (1°). Rezultatele unor asemenea determinări sînt cuprinse în tabelul 1.18.

[1] Se observă că reactivitatea (capacitatea de a ataca o legătură) nu se identifică întru totul cu stabilitatea radicalului. Ca exemplu, vezi energia de disociere mică a moleculei de fluor și reactivitatea extrem de ridicată a radicalului fluor.

Tabelul 1.18

Reactivitatea relativă a legăturii C—H în butan și izobutan față de atomii de halogen (fază gazoasă, 27°C)

Radical	C—H legătură primară	C—H legătură secundară	C—H legătură terțiară
F.	1	1,2	1,4
CL.	1	3,9	5,1
Br[1]).	1	32	1600

[1]) la 127°C

În acest tabel se pot compara valorile în linie orizontală. Se constată că în cazul fiecărui radical de halogen, reactivitate maximă are legătura C—H (3°), mai mică C—H (2°) și cea mai rezistentă la atacul halogenilor atomici este legătura C—H (1°). Se observă de asemenea că reactivitatea celor trei tipuri de legături C—H nu este constantă în toate reacțiile; în reacția de fluorurare ea se deosebește foarte puțin, ca în cazul bromurării să difere cu peste un ordin de mărime. Acest lucru se poate explica în felul următor: datorită efectului termic însemnat al reacțiilor cu F, viteza acestor procese este foarte mare și diferențierea entalpiilor standard de reacție adusă de natura legăturii C—H este neînsemnată, *selectivitatea* reacției este mică; radicalii Cl sînt mai puțin reactivi, reacțiile decurg cu viteză mult mai mică și diferențierea reactivității legăturilor C—H apare clar; situația este și mai clară la bromurare, unde în reacția bromului cu izobutan se obține aproape exclusiv bromura de terț-butil. Așadar, se poate generaliza că, *reactivitate ridicată înseamnă selectivitate redusă și invers*.

În acord cu această observație, se constată micșorarea selectivității reacțiilor radicalice la temperaturi ridicate, unde și reactivitatea radicalilor este mai mare. Ca un exemplu în acest sens poate servi reactivitatea legăturii C—H (1°, 2°, 3°) în hidrocarburi saturate, față de atacul clorului în fază lichidă la —50°C (1° : 2° : 3° ≡ 1 : 7, 2 : 11,8) și la + 50°C (1° :2° : 3° ≡ 1 : 2,9 : 4,5).

Selectivitatea redusă a radicalilor este motivul pentru care reacțiile radicalice nu prea sînt folosite în prezent, pentru sinteza unor compuși cu structură precisă. În tehnică, însă, sînt larg răspîndite (piroliză, cracare, halogenare, oxidare etc.), întrucît de multe ori și produșii izomeri sînt bine acceptați.

Punctul de vedere dezvoltat pînă aici, în privința reactivității radicalilor, nu este complet, de multe ori fiind nevoie și de considerarea efectelor de polarizare a legăturilor.

În funcție de poziția din sistemul periodic, radicalii au afinitate diferită față de electroni, de exemplu, atomii de halogen și radicalii cu atom de oxigen au caracter puternic electrofil (HO·, HOO·, RO·, ROO·), atacînd cu precădere locurile cu densitate mare de electroni. Din acest motiv substituenții $+I$ și $+M$ măresc reactivitatea legăturilor C—H învecinate, față de radicalii amintiți, iar substituenții $-I$ și $-M$ reduc. Acest lucru este ilustrat în tabelul 1.19. Explicați situația în reacția de introducere a celui de al doilea atom de clor în butan!

Tabelul 1.19

Reactivitatea relativă și distribuția izomerilor[1]) la clorurarea legăturilor C—H

Distribuția izomerilor, %	31	64	5		
	C ——	C ——	C ——	$COOH^2$)	
Reactivitatea relativă	1	3,1	0,24		
	31	69	0		
	C ——	C ——	C ——	CN	
	1	3,3	0		
	21	47	22	9	
	C ——	C ——	C ——	C ——	Cl
	1	3,4	1,6	0,7	

[1]) În calculul distribuției izomerilor, pe lîngă reactivitatea relativă a legăturilor C—H, trebuie ținută seama și de numărul legăturilor C—H, de exemplu, la clorurarea butironitrilului sînt trei legături primare C—H cu reactivitatea 1 și două legături β-C—H cu reactivitatea 3,3, iar distribuția izomerilor va fi : (3·1) : (2·3,3) = 31 % : 69 %. Calculați distribuția izomerilor la clorurarea în fază gazoasă a *n*-butanului și izobutanului, ținînd cont de valorile din tabelul 1.18 !

[2]) Clorurarea derivaților carbonilici este posibilă și printr-un mecanism polar, în prezența unor transportori de halogen. În produsul de reacție vor prepondera produșii α-substituiți (vezi D.7.2.9.1.)

1.4. Decelarea radicalilor și indicații asupra reacțiilor radicalice

a) Radicalii sînt paramagnetici. În concentrații mari, se identifică prin măsurători de susceptibilitate magnetică. O metodă universală de identificare a radicalilor este rezonanța paramagnetică electronică (RES).
b) Identificarea spectroscopică (UV, vizibil). Radicalii stabili sînt colorați.
c) Captarea radicalilor cu captatori sau inhibitori. În faza gazoasă se folosesc în acest scop metalele (metoda oglinzii după PANETH).
d) Reacțiile radicalice sînt foarte puțin dependente de natura solventului și de catalizatorii acido-bazici. În schimb, reacțiile radicalice în lanț, de exemplu, sînt accelerate puternic de generatorii de radicali (inițiatori, promotori) și de iluminare.

1.5. Halogenarea radicalică (mecanism homolitic)

Înlocuirea hidrogenului cu halogen se face prin substituție radicalică și în prezent este cea mai importantă metodă de preparare a derivaților halogenați. Reacția are o desfășurare înlănțuită, etapele au fost deja discutate (vezi [1.12]).

Reactivitatea halogenilor este foarte diferită (vezi D.1.3.). Reacția substanțelor organice cu fluor se desfășoară cu vehemența unei explozii, provocînd cracarea parțială a moleculelor (se produce cărbune și tetrafluorură de carbon). Formarea unui compus fluorurat definit se face pe căi indirecte (vezi D.2.5.6. și D.8.3.1.). Iodul, în schimb, nu poate să atace o legătură C—H într-o reacție radicalică de substituție (vezi D.1.3.); mai degrabă se discută de sensul invers al acestor reacții, de exemplu, derivații alchilici iodurați care se obțin ușor din alcoolii respectivi (D.2.4.1.) se reduc ușor cu acid iodhidric la hidrocarbură :

$$RJ + HJ \longrightarrow RH + J_2 \qquad [1.20]$$

Importanţă practică, din motivele arătate mai sus, au numai reacţiile de clorurare şi de bromurare.

1.5.1. Clorurarea

Deşi clorurarea cu clor elementar decurge fără probleme, selectivitatea reacţiei este mică. Importanţă preparativă au, din acest motiv, reacţiile de clorurare a catenelor laterale din derivaţii alchilaromatici, dat fiind că reactivitatea legăturii C—H în poziţia α este mult mai mare decît a celorlalte legături C—H. Afară de aceasta, reactivitatea relativă a legăturii α-C—H, de exemplu, în toluen, clorură de benzil şi benziliden, este foarte diferită şi prin întreruperea la timp a reacţiei se pot obţine toate cele trei produse posibile de clorurare.

Tabelul 1.21

Fotoclorurarea derivaţilor alchilaromatici

Produs final	Substanţa iniţială	Constante fizice[1])	Randament %	Observaţii
Clorură de benzil	toluen	$p.f._{15}$ 69°C n_D^{20} 1,5390	80	Se conduce reacţia pînă la 157°C[2])
Clorură de benziliden	toluen	$p.f._{14}$ 86°C n_D^{25} 1,5465	80	Se conduce reacţia pînă la 187°C[2])
Fenil-triclormetan	toluen	$p.f._{23}$ 111°C n_D^{20} 1,5581	90	
Clorură de *o*-metilbenzil	*o*-xilen	$p.f._{18}$ 91°C n_D^{25} 1,5387	70	Se clorurează pînă la 175°C[2])
1-fenil-1-cloretan	etilbenzen	$p.f._{15}$ 77°C n_D^{25} 1,5260	60	Mai rezultă 15—20 % 1-fenil-2-cloretan
Clorură de *o*-clorbenzil	*o*-clortoluen	$p.f._{13}$ 92°C n_D^{20} 1,5621	85	Se clorurează pînă la temperatura de 205°C[2])
Clorură de *o*-clorbenziliden	*o*-clortoluen	$p.f._{10}$ 100°C n_D^{16} 1,5670	75	
Clorură de *p*-clorbenzil	*p*-clortoluen	$p.f._{10}$ 92°C *p.t.* 28°C	85	n_D^{25} la topituri subrăcite
Clorură de *p*-clorbenziliden	*p*-clortoluen	n_D^{25} 1,5651 $p.f._{22}$ 129°C	85	
Clorură de *p*-nitrobenziliden	*p*-nitrotoluen	*p.t.* 46°C (etanol/hexan)		

Clorura de benziliden şi triclorura de toluen sînt importante, în obţinerea aldehidelor şi acizilor carboxilici corespunzători, datorită reacţiei lor de hidroliză.

La efectuarea reacţiilor de clorurare trebuie avut grijă să nu fie prezenţi catalizatori Friedel-Crafts (acizi Lewis; vezi D.5.1.5., D.5.1.6.),

[1]) Constantele fizice, în acest tabel şi în următoarele, se referă la produsul final, dacă nu există alte indicaţii.

La utilizarea unei lămpi imersate se va măsura creşterea de greutate.

[2]) Temperaturile date sînt valabile numai la iradierea din exterior

care pot accelera substituția ionică în nucleu. Tot din aceste motive reacția nu se conduce în vase de fier.

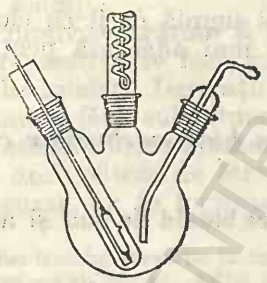
Inițierea reacției de clorurare se face prin radiații bogate în energie. Randamentul cuantic la fotoclorurare poate să ajungă pînă la 40.000. În prezența unor mici cantități de oxigen, care funcționează ca inhibitor, randamentul nu este în general mai mare de 2000.

Mod general de lucru în fotoclorurarea catenelor laterale ale substanțelor aromatice (tabelul 1.21)

Datorită dozării dificile a clorului, regulile următoare sînt valabile în toate cazurile.

> *Atenție!* Clorul este foarte toxic (*se lucrează în nișă*), iar derivații halogenați ai toluenului sînt iritanți pentru piele (vezi D.1.5.2.).

Clorurarea se face cel mai bine într-un balon cu trei gîturi cu o lampă de mercur imersată, tub de introducere a gazului și refrigerent de refluxare eficient (fig. 1.22). Clorurarea poate să aibă loc și sub influența razelor solare sau la lumina unei lămpi foto de 500 W, dacă nu se dispune de o lampă de cuarț. Evident, în această situație, reacția decurge cu viteză mai mică și randamentul este în general mai mic. Clorul se obține dintr-o butelie de gaz și, înainte de introducerea lui în balonul de reacție, se usucă într-un vas de spălare cu acid sulfuric. În ambele părți ale vasului de spălare se pune



1.22. Aparat pentru reacții fotochimice

cîte un vas de siguranță [1]). Hidrocarbura se încălzește la fierbere în balonul de reacție pe o baie, corespunzător regulilor de protecția muncii, și se introduce un flux puternic de clor. Hidrocarburile cu temperatură de fierbere ridicată se clorurează la 180°C. Trebuie evitată scăparea clorului prin refrigerent (se recunoaște după culoare !). Clorurarea se continuă pînă la o anumită creștere în greutate sau pînă ce conținutul din balon atinge o anumită temperatură stabilită empiric (vezi tabelul 1.21).

După răcire, produșii de reacție care se solidifică se separă prin filtrare la vid și se purifică prin recristalizare. Lichidele se fracționează în vid, pe o coloană Vigreux de 20 cm, adăugînd un vîrf de spatulă de bicarbonat de sodiu. Dacă produsul de clorurare urmează a se transforma mai departe în alcool, aldehidă sau acid carboxilic, este suficient un interval de fierbere

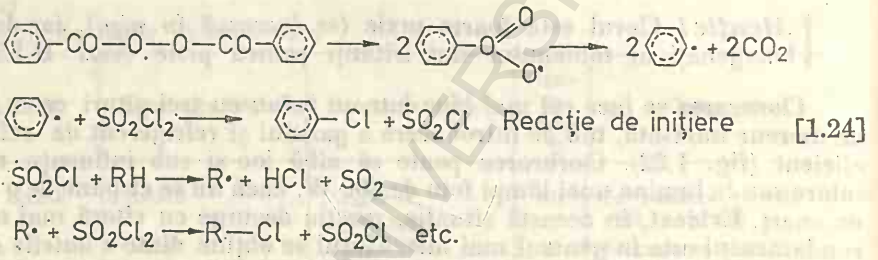
[1]) vezi și A.1.6 și A.1.10.1.

de 10°C. Dacă se urmărește obținerea unui produs pur, se distilă fracția principală în coloană a doua oară și se reduc limitele intervalului de fierbere. Se face bilanțul de materiale al distilării și fracțiile obținute se caracterizează prin constantele fizice (vezi A.2.3.2.2.).

O metodă simplă de clorurare a hidrocarburilor constă în tratarea acestora cu *clorură de sulfuril* în prezența unui inițiator (vezi D.1.2.)

$$RH + SO_2Cl_2 \rightarrow RCl + SO_2 + HCl \qquad [1.23]$$

Deocamdată nu se știe precis cum are loc această reacție înlănțuită. Clorurarea cu clorură de sulfuril este mai selectivă decît cu clor; clorurarea toluenului la feniltriclormetan nu se poate face cu clorură de sulfuril. Aceasta înseamnă că inițiatorii de lanț nu sînt radicali de clor, ci radicali de tip SO_2Cl cu reactivitate mult mai redusă:



Alchilaromaticele care conțin brom în nucleu își schimbă atît halogenul din nucleu, cît și un hidrogen din catena laterală și nu dau un produs final unitar.

Metoda cu clorură de sulfuril este mai simplă decît cu clor, necesită aparatură mai puțin pretențioasă și este mai adecvată pentru scopuri semimicrocantitative.

Mod general de lucru pentru clorurarea hidrocarburilor cu clorură de sulfuril (tabelul 1.25)

Atenție! **În timpul reacției se produce bioxid de sulf și acid clorhidric (nișă!)**

Pentru prepararea derivaților monoclorurați raportul molar hidrocarbură: clorură de sulfuril (SO_2Cl_2) se alege 1,2 : 1, iar la obținerea clorurii de benziliden, 1 : 2.

Amestecul hidrocarbură-SO_2Cl_2, cu un adaos de 0,002 mol peroxid de benzoil sau mai bine azo-bis-izobutironitril (raportat la 1 mol SO_2Cl_2), se încălzește la fierbere într-un balon cu fund rotund, prevăzut cu refrigerent de refluxare eficient (de ce?) și tub de clorură de calciu. După aproximativ o oră se mai adaugă încă o dată cantitatea de inițiator de la începutul reacției. Reacția s-a terminat cînd nu se mai observă degajare de bule de gaz (8—10 ore). Se lasă să se răcească se spală cu apă [1]), se usucă cu sulfat de magneziu și se distilă fracționat într-o coloană Vigreux de 20 cm. Randamentul din tabelul 1.25 se referă la cantitatea de clorură de sulfuril.

[1]) vezi și A.2.5.2.1.

Tabelul 1.25
Clorurarea hidrocarburilor cu clorură de sulfuril

Produs final	Substanţa iniţială	Constante fizice		Randament %
clorciclohexan	ciclohexan	$p.f._{62}$67°C	n_D^{20} 1,4626	60
clorură de benzil	toluen	$p.f._{10}$61°C	n_D^{20} 1,5390	80
clorură de *o*-clor-benzil	*o*-clortoluen	$p.f._{12}$92°C	n_D^{20} 1,5621	75
clorură de *p*-clor-benzil	*p*-clortoluen	$p.f._{10}$92°C *p.t.* 31°C	n_D^{20} 1,5671	70
1-fenil-1-cloretan	etilbenzen	$p.f._{15}$77°C	n_D^{20} 1,5278	81[1]
clorură de benziliden	toluen	$p.f._{14}$86°C	n_D^{20} 1,5503	75

[1]) nu total pur, conţine cantităţi mici de 1-fenil-2-cloretan.

În tehnică, în mare măsură, se face clorurarea următoarelor substanţe: metan, etan, pentan, parafine superioare, propilen şi toluen. Despre utilitatea produşilor de reacţie, se găsesc informaţii în tabelul 1.26.

1.5.2. Bromurarea

Bromurarea cu brom elementar, în scopuri preparative, este adesea preferată clorurării, datorită modului simplu de dozare a agentului de halogenare şi datorită selectivităţii reacţiei. În scopuri tehnice, bromul este însă prea scump.

Din motivele arătate şi la procesul de clorurare, bromurarea în scopuri preparative se face în special pentru prepararea bromurii de benzil şi benziliden. Derivaţii alchilaromatici reacţionează ca şi substanţele aromatice fără substituenţi în ciclu. Viteza cu care se introduce al doilea atom de brom în catena laterală este mai redusă în majoritatea cazurilor, decît viteza de formare a bromurii de benzil corespunzătoare. Tribrombenzen nu se formează

Lungimea lanţului de reacţie la bromurare este mică, dat fiind că creşterea lanţului reduce caracterul exoterm al reacţiei. Astfel, randamentul cuantic la bromurarea ciclohexanului, la temperatura camerei, este aproximativ 2.

Iniţierea reacţiei se poate face în bune condiţii cu lumină vizibilă.

Tabelul 1.26
Hidrocarburi clorurate cu importanţă tehnică

Produsul clorurat	Utilizare
Clorură de metil	agent frigorific → siliconi → metilceluloză
Clorură de metilen	solvent şi agent de extracţie pentru uleiuri, grăsimi, materiale plastice (acetilceluloză, PVC) şi lacuri

BCU IAŞI / C... UNIVERSITY LIBRARY

Tabel 1.26 (continuare)

Produsul clorurat	Utilizare
Cloroform	solvent pentru grăsimi, uleiuri, răşini, penicilină etc. → CHF_2Cl → C_2F_4 → politetrafluoretilenă (teflon)
Tetraclorură de carbon	solvent pentru uleiuri, grăsimi, răşini şi lacuri agent de spălare pentru materiale textile şi metale agent de stins incendii → CF_2Cl_2 (agent frigorific)
Clorură de etil	→ tetraetil plumb → etilceluloză agent frigorific narcotic, anestezic solvent şi agent de extracţie
Monoclorpentani (Cloruri de amil)	→ alcool amilic → ester amilic (solvent şi plastifiant)
Policlorpentani	→ hexaclorciclopentadienă →
Monoclorparafine superioare	→ alchilbenzensulfonaţi (detergenţi) → alchilnaftaline (aditivi la lubrifianţi)
Clorură de alil	→ alcool alilic → ester alilic (plastifiant) → polimer → alcool alilic → glicerină → epiclorhidrină → răşini epoxidice → alilamină → acrilonitril
Clorură de benzil	→ benzilceluloză → alcool benzilic → cianură de benzil etc.
Clorură de benziliden	→ benzaldehidă
Triclortoluen	→ clorură de benzoil

Mod general de lucru pentru fotobromurarea derivaţilor alchilaromatici în catenă laterală (tabelul 1.27)

> ***Atenţie!*** **Bromura de benzil şi derivaţii bromalchilaromatici sînt puternic iritanţi şi lacrimogeni. Se lucrează numai în nişă, iar la manipulare se lucrează cu mănuşi de cauciuc şi ochelari de protecţie.**
> **La arsuri pe piele se spală rana cu alcool şi nu cu apă!**
> **Pînă nu s-a îndepărtat total substanţa, nu se foloseşte nici un unguent, întrucît acesta ar favoriza resorbţia.**
> **În cazul accidentărilor la ochi, se clăteşte cu apă slab alcalină (soluţie diluată de bicarbonat de sodiu).**
> **Pentru folosirea bromului, vezi anexa de reactivi.**

0,2 mol din derivatul alchilaromatic se dizolvă într-o cantitate de cinci ori mai mare de tetraclorură de carbon bine uscată (vezi anexa cu reactivi) şi se introduce într-un balon cu două gîturi, prevăzut cu refrigerent de reflux şi pîlnie de picurare bine fixată [1]). Tija pîlniei trebuie să ajungă pînă în lichid, pentru a limita pierderile de brom. Se încălzeşte la fierbere pe sită metalică şi se picură 0,205 mol brom (Br_2!) (bine uscat pe acid sulfuric concentrat) pentru fiecare atom de hidrogen ce urmează să fie sub-

[1]) Densitatea bromului este 3,14!

stituit, iluminînd balonul cu o lampă foto de 500 W. Viteza de adăugare a bromului se reglează în așa fel ca tetraclorura de carbon ce picură din refrigerent să rămînă permanent aproape incoloră. Pentru prepararea derivaților monobromurați sînt necesare 30 minute pînă la 2 ore, iar pentru derivații dibromurați, 2—10 ore.

Acidul bromhidric (gaz) care ia naștere în urma reacției se conduce prin refrigerent, cu ajutorul unui tub de cauciuc sau mai bine din PVC, într-un balon Erlenmeyer umplut pînă la jumătate cu apă. Tubul de introducere a HBr nu trebuie să pătrundă în apă (de ce?). Acidul bromhidric (soluție) diluat se obține prin distilare în coloană, ca amestec azeotrop, cu temperatura de fierbere 126°C (presiune atmosferică), avînd 48% acid. (Se folosește la esterificare sau scindări de eteri, vezi D.2.4.)

Tabelul 1.27

Fotobromurarea derivaților alchilaromatici

Produs final	Substanță inițială	p.t.	p.f.	Randament, %
Bromură de benzil	toluen		$p.f._{15}$ 78°C	70
Bromură de *o*-metilbenzil	*o*-xilen	21°C	$p.f._{14}$ 104°C	80
Bromură de *o*-clorbenzil	*o*-clortoluen		$p.f._{12}$ 104°C	80
Bromură de *m*-clorbenzil	*m*-clortoluen	17,5°C	$p.f._{10}$ 109°C	60
Bromură de *p*-clorbenzil	*p*-clortoluen	50°C (etanol sau eter de petrol)	$p.f._{20}$ 124°C	70
Bromură de *o*-brombenzil	o-bromtoluen	31°C (etanol sau ligroină)	$p.f._{12}$ 130°C	80
Bromură de *m*-brombenzil	*m*-bromtoluen	41°C (etanol)	$p.f._{12}$ 126°C	75
Bromură de *p*-brombenzil	*p*-bromtoluen	61°C (etanol)		65
Bromură de *p*-nitrobenzil	*p*-nitrotoluen	99°C (etanol)		70
Bromură de benziliden	toluen		$p.f._{15}$ 120°C	80
Bromură de *p*-clorbenziliden	*p*-clortoluen		$p.f._{12}$ 145°C	50
Bromură de *m*-acetoxibenziliden	*m*-crezilacetat		$p.f._{11}$ 167°C	70
Bromură de *p*-nitrobenziliden	*p*-nitrotoluen	78°C (etanol)		75
Bromură de 2,4-diclorbenziliden	2,4-diclortoluen		$p.f._{0,8}$ 90°C	65
1,2-bis-(dibrommetil)-benzen	*o*-xilen	116°C (cloroform)		50
1,3-bis- (dibrommetil)-benzen	*m*-xilen	107°C (cloroform)		50
1,4-bis-(dibrommetil)-benzen	*p*-xilen	170°C (cloroform)		80

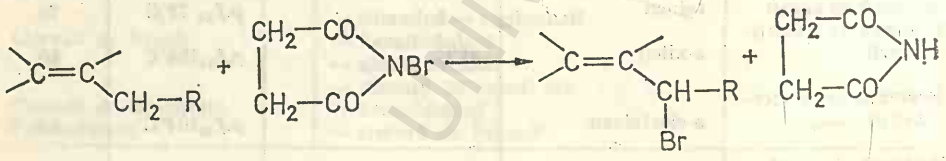
După terminarea reacției se întrerupe iradierea. Dacă produsul final este o substanță solidă, conținutul balonului se toarnă imediat într-un Erlenmeyer (atenție! nișă, ochelari de protecție, mănuși de cauciuc), se lasă să cristalizeze (eventual se introduce în frigider) și se purifică prin recristalizare.

În cazul produselor care nu cristalizează sau cristalizează parțial și în cazul lichidelor, soluția răcită se spală repede cu apă de la gheață, se usucă cu sulfat de magneziu și se evaporă tetraclorura de carbon (în vid slab), pe baie de apă. Reziduul se recristalizează sau se distilă în vid cu un mic adaos de bicarbonat de sodiu.

Pentru a obține randament bun, se lucrează cu substanțe de pornire pure și se prelucrează soluțiile mamă. În acest scop, reziduul se evaporă în vid, pe baie de apă, și se recristalizează.

Bromura de benzil, peste 150° C, tinde să se descompună, se colorează în roșu și are rezistență slabă la hidroliză. De preferință se folosește imediat.

Un agent de bromurare foarte des utilizat este *N-bromsuccinimida*. Importanța acestui produs constă în faptul că în reacția lui cu olefinele se bromurează prin substituție poziția alilică, fără să se distrugă legătura dublă.



[1.28]

Este vorba de o reacție înlănțuită cu mecanism radicalic, în care molecula de brom (ce se formează în cantități mici din *N*-bromsuccinimidă) este agentul de bromurare.

Legăturile C—H în vecinătatea unui nucleu aromatic se comportă ca și legăturile C—H în poziție alilică și astfel, se pot obține și derivați α-bromalchilaromatici prin reacția de bromurare cu *N*-bromsuccinimidă.

Ca mediu de reacție se folosește tetraclorură de carbon, în care *N*-bromsuccinimida este insolubilă. În mediile în care se dizolvă reactivul (solvenți polari), reacția decurge prin adiție de brom sau substituție în nucleul aromatic, fapt ce se observă și atunci cînd în mediul de reacție nepolar există urme de substanțe polare, de exemplu, săruri, acizi etc.

Mod general de lucru pentru bromurarea cu N—bromsuccinimidă

Atenție! **Bromura de benzil și combinațiile asemănătoare sînt puternic iritante pentru piele și lacrimogene (vezi mai sus).**

0,1 mol din substanța de bromurat se dizolvă în 100 ml tetraclorură de carbon (uscată pe pentoxid de fosfor [1]) și se adaugă 0,1 mol N-bromsuccinimidă [1]) uscată, dar nerecristalizată, împreună cu 0,2 g azo-bis-izobuti-

[1]) vezi anexa cu reactivi.

ronitril. Amestecul se încălzește încet într-un balon rotund, sub refluxare, pînă ce reacția pornește, lucru ce se observă printr-o degajare puternică de căldură (fierbere puternică). Uneori, este nevoie de răcire, dar trebuie avut grijă ca reacția să nu se oprească.

Sfîrșitul reacției se recunoaște prin transformarea N-bromsuccinimidei (inițial pe fundul balonului) în succinimidă, care plutește la suprafața lichidului. Pentru siguranță, se mai fierbe încă 10 minute. Reacția cu olefine se termină în circa o oră, derivații alchil-aromatici necesitînd timp mai îndelungat. După răcire se filtrează succinimida [1]), se spală cu tetraclorură de carbon și apoi, adunînd filtratele, se distilă tetraclorura de carbon în vid, pe baie de apă. Reziduul se introduce în frigider sau amestec de răcire, pentru cristalizare, dacă produsul final este solid, după care se purifică prin repetate recristalizări. Produsele lichide se vor distila în vacuum, folosind pentru încălzire o baie adecvată.

Metoda este utilă și în scopuri semimicropreparative.

Tabelul 1.29

Bromurare cu *N*-bromsuccinimidă

Produs final	Substanța inițială	Constante fizice		Randament, %
-Brom-ciclohexenă	ciclohexenă [1])	$p.f._{16}$75°C	n_D^{20} 1,5285	40
1-(Brommetil)-naftalină	1-metil-naftalină	*p.t.*53°C (etanol)		60
		$p.f._{10}$175°C		
2-(Brommetil)-naftalină	2-metil-naftalină	*p.t.*56°C (etanol)		60
		$p.f._{16}$150...170°C		
Bromură de *o*-clorbenzil	*o*-clortoluen	$p.f._{12}$104°C		80

[1]) Fiert și distilat pe pentoxid de fosfor, timp de 1 oră.

1.6. Oxidare cu oxigen molecular

Molecula de oxigen este un biradical $\cdot\bar{O}\cdot\!-\!\bar{O}\cdot$ și astfel poate reacționa, printr-un mecanism radicalic, cu anumite substanțe organice, formînd mai întîi hidroperoxizi:

$$RH + O_2 \rightarrow ROOH\cdot \qquad [1.30]$$

Asemenea reacții decurg, adesea, în condiții blînde, de exemplu, la temperatura camerei, denumindu-se de multe ori, reacția de autooxidare Reacția decurge înlănțuit, avînd următoarele etape:

$$R\!-\!H \xrightarrow[-H\cdot]{} R\cdot \qquad \text{Inițierea lanțului}$$

$$R\cdot + \cdot O\!-\!O\cdot \longrightarrow R\!-\!O\!-\!O\cdot \qquad [1.31]$$

$$R\!-\!O\!-\!O\cdot + HR \longrightarrow R\!-\!O\!-\!O\!-\!H + R\cdot \qquad \text{Propagarea lanțului}$$

Întreruperea lanțului are loc cu precădere prin reacția a doi radicali ROO·

[1]) Succinimida se adună și se refolosește la obținerea *N*-bromsuccinimidei.

Reacţia de oxidare este accelerată de prezenţa peroxizilor, a ionilor metalelor grele în urme. Fiind vorba de formarea peroxizilor în timpul reacţiei, procesul decurge autocatalitic. Acţiunea ionilor metalelor grele se bazează pe reacţia acestora cu radicalii, formînd peroxizi, de exemplu, (vezi şi [1.4]):

$$ROOH + Me^{\oplus} \longrightarrow RO\cdot + OH^{\ominus} + Me^{2\oplus}$$
$$ROOH + Me^{2\oplus} \longrightarrow ROO\cdot + H^{\oplus} + Me^{\oplus} \qquad [1.32]$$

Radicalul peroxidic are reactivitate mică ($\Delta_D H_{HOO-H} = 90$ kcal · mol^{-1}) şi din acest motiv este selectiv, atacînd cu precădere legăturile C—H cu reactivitate mare (în poziţie alilică, în vecinătatea unui nucleu aromatic, legături C—H la carbon terţiar, legături C—H din vecinătatea unui atom de oxigen, ca în aldehide, eteri).

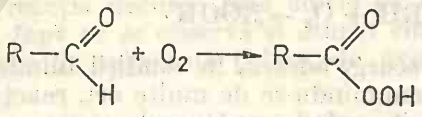
Importanţă tehnică mare are reacţia de oxidare a izopropilbenzenului (cumen) la hidroperoxidul de cumen. Formulaţi etapele acestei reacţii! La tratarea hidroperoxidului de cumen cu acizi, se formează fenol şi acetonă (vezi D.9.1.3.).

La temperaturi peste 100°C şi în prezenţa peroxizilor sărurilor metalelor grele, se oxidează şi legăturile C—H la un carbon secundar. În acest sens, de importanţă tehnică este oxidarea parafinelor ($\sim C_{20}-C_{25}$), obţinînd acizi graşi. Hidroperoxizii formaţi ca intermediari în această reacţie dau acizi carboxilici, prin ruperea moleculei (vezi D.6.5.):

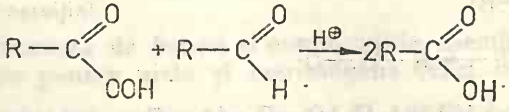
$$R^1-\underset{\underset{OOH}{|}}{CH}-CH_2-R^2 \xrightarrow[-H_2O]{+1\frac{1}{2}O_2} R^1COOH + R^2COOH \qquad [1.33]$$

Uscarea unor uleiuri puternic nesaturate, în prezenţa sărurilor metalelor grele, este de asemenea un proces de autooxidare care are loc mai întîi la legăturile C—H în poziţie alilică (uleiuri sicative). Reacţii asemănătoare au loc la reîncălzirea uleiurilor şi grăsimilor, precum şi la fenomenele de îmbătrînire a cauciucului şi a altor polimeri.

Importanţă deosebită are reacţia de autooxidare a aldehidelor care prin mecanismul în lanţ formulat mai sus duce la un peracid şi aceasta prin reacţia cu o nouă moleculă de aldehidă, în prezenţa catalizatorilor acizi, duce la acidul carboxilic corespunzător:



[1.34]



Această reacţie este folosită în tehnică la obţinerea acidului acetic din acetaldehidă. Reacţia are loc de multe ori nedorit, la depozitarea aldehidelor, în special în prezenţa sărurilor metalelor grele şi a luminii. Amino- şi hidroxiderivaţii aromatici (de exemplu, hidrochinona) inhibă reacţia (vezi D.1.2.), motiv pentru care se adaugă la aldehide ca „antioxidanţi".

BCU IAŞI / CENTRALA UNIVERSITARĂ LIBRARY

Majoritatea combinațiilor cu legături peroxidice au tendința de descompunere prin explozie. Deosebit de periculoși sînt peroxizii substanțelor: eter etilic, eter diizopropilic, tetrahidrofuran, dioxan [1]), care se formează ușor sub acțiunea luminii. Peroxizii corespunzători sînt mai puțin volatili decît eterii și în timpul distilării rămîn în blaz. Eterii, înainte de folosire, se verifică dacă conțin sau nu peroxizi, amestecînd cu o soluție de acid sulfuric cu sulfat de titan (IV) sau acid acetic cu iodură de potasiu. Dacă apare coloranția galbenă, înseamnă că există peroxizi.
Hidroperoxizii, fiind substanțe acide, formează cu hidroxizii alcalini săruri insolubile în eteri, motiv pentru care eterii se păstrează în sticle colorate cu mici adaosuri de hidroxid alcalin.

Mod general de lucru pentru prepararea hidroperoxizilor din hidrocarburi (tabelul 1.35).

Purificarea hidrocarburilor

Hidrocarburile pregătite pentru oxidare trebuie să nu conțină olefine. Pentru îndepărtarea acestora, hidrocarburile se amestecă și se agită cu 1/10 din volum acid sulfuric concentrat (atenție! Poate să se încălzească !). Operația se repetă pînă ce acidul sufuric nu se mai colorează în brun sau galben. În final, se spală de două ori cu apă, se usucă pe hidroxid de potasiu solid și se distilă pe sodiu metalic.

Efectuarea oxidării

Într-un balon cu refrigerent de refluxare, tub de introducere pentru gaz și vas de siguranță (vezi A.1.6.), se adaugă 0,2 mol din hidrocarbura purificată și 0,1 g azo-bis-izobutironitril, se încălzește balonul cu amestec la temperatura dată pe baie de apă sau de glicol și se introduce, cu debit mic, oxigen, timp de 8—10 ore.

Determinarea conținutului de hidroperoxid

0,2—0,5 g soluție se cîntărese exact într-un Erlenmeyer cu șlif, de 200 ml. Se adaugă 1 g iodură de potasiu, 10 ml anhidridă acetică p.a., se agită pînă la dizolvarea totală a iodurii și după 10 minute se adaugă 50 ml apă. După aceasta, se agită puternic timp de 30 secunde, iar iodul care s-a format se titrează cu 0,1 N tiosulfat de sodiu, folosind amidonul ca indicator.

$$\%\ \text{hidroperoxid în soluție} = \frac{\text{ml } Na_2S_2O_3 \text{ consumat} \cdot G_{mol\ peroxid}}{G_{probă}(g) \cdot 200}$$

[1]) Chiar și hidrocarburile nesaturate, cetone etc. au tendința de a forma peroxizi.

Determinarea hidroperoxidului se repetă la fiecare două ore.

Tabelul 1.35

Hidroperoxizi obținuți din hidrocarburi

Produs final[1])	Substanța inițială	Temperatura °C	Conținutul de hidroperoxid în soluție, %
Hidroperoxid de α-cumil	cumen	80	20
Hidroperoxid de 1-fenil-*sec*-butil	*sec*-butilbenzen	120	12[2])
Hidroperoxid de α-tetralil	tetralină	80	20
Hidroperoxid de 9-decalil	decalină	80	20
Hidroperoxid de 1-metil ciclohexil	metilciclohexan	80	3,5

[1]) De multe ori se folosesc și denumirile cumen-hidroperoxid, tetralin-hidroperoxid, hidroperoxid de cumen etc.

[2]) După 20 ore : 20 %.

1.7. Alte reacții de substituție prin mecanism radicalic

În tehnică este larg folosită reacția de *sulfoclorurare* (acțiunea comună a clorului și bioxidului de sulf) a parafinelor superioare (C_{12}—C_{20}). Reacția este înlănțuită, cu mecanism radicalic :

$$Cl_2 \xrightarrow{\text{Lumină}} 2Cl\cdot$$

$$RH + Cl\cdot \longrightarrow R\cdot + HCl$$

$$R\cdot + SO_2 \longrightarrow R{-}\dot{S}(=O)_2{-}O\cdot \qquad [1.36]$$

$$R{-}\dot{S}(=O)_2{-}O\cdot + Cl \longrightarrow R{-}S(=O)_2{-}Cl + Cl\cdot$$

Prin saponificarea sulfoclorurilor (mersoli) se obțin săruri ale acizilor sulfonici (mersolați), materii prime pentru detergenți :

$$RSO_2Cl + 2NaOH \longrightarrow RSO_3Na + NaCl + H_2O \qquad [1.37]$$

Sulfoclorurile însăși pot fi folosite ca substanțe tanante.

Printr-o reacție de oxidare a parafinelor cu oxigen, în prezența bioxidului de sulf, având mecanism înlănțuit, analog cu sulfoclorurarea, se obțin mai întîi acizi persulfonici :

$$RH + SO_2 + O_2 \longrightarrow R{-}S(=O)_2{-}O{-}O{-}H \qquad [1.38]$$

care printr-o reacție succesivă trec în acizi alchilsulfonici.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În condiţii de reacţie corespunzătoare, se poate face şi nitrarea hidrocarburilor alifatice. În industrie, nitrarea hidrocarburilor inferioare (gazoase) se face cu vapori de acid azotic, la ~450°C. Pentru hidrocarburile superioare, acest procedeu nu este adecvat, datorită fenomenelor de cracare care pot apare. Reacţia în acest caz se conduce la 170—180°C în fază lichidă, eventual sub presiune, în prezenţa acidului azotic, respectiv N_2O_4. Pe scară largă, se face nitrarea propanului, rezultînd nitrometan, nitroetan şi nitropropan, substanţe importante ca solvenţi sau produşi intermediari. Nitrociclohexanul se foloseşte ca substanţă de plecare în fabricarea caprolactamei.

1.8. Literatură

Generalităţi despre reacţii radicalice

Kochi, J. K., ed., „Free Radicals", vol. 1—2, John Wiley & Sons, New York, 1973.
Semenov, N. N., „Einige Probleme der chemischen Kinetik und Reaktionsfähigkeit", Akademie Verlag, Berlin, 1961.
Walling, C., „Free Radicals in Solution", John Wiley & Sons, New York, 1957.
Sosnovsky, G., „Free Radical Reactions in Preparative Organic Chemistry", The Macmillan Co., New York, 1964.
Pryor, W. A., „Free Radicals", McGraw-Hill Publ. Comp., New York, 1966.
Pryor, W. A., „Einführung in die Radikalchemie", Verlag Chemie, G. m. b. H., Weinheim/ /Bergstr., 1974.

Clorurare

Stroh, R., în Houben-Weyl., vol. V/3 (1962), 511—528, 564—650, 735—748.
Smoljan, Z. S., Pyrjalova, P. S. şi Kurbjumova, N. A., *Usp. Chimii*, **29** (1960), 23—54.

Bromurare

Roedig, A., în Houben-Weyl., vol. V/4 (1960), 153—162, 331—347.
cu N-bromsuccinimidă
Horner, L. şi Winckelmann, E. H., în Neuere Methoden, vol. 3 (1961), 98—135 ; *Angew. Chem.*, **71** (1959), 349—365.

Oxidare cu oxigen molecular

Emanuel, N. M., Denisov, E. T. şi Majzus, E. K., „Cevnye reakcii okislenija uglevodorodov v zidkoj faze", Nauka, Moskau, 1965.
Schöllner, R., „Die Oxydation organischer Verbindungen mit Sauerstoff", Akademie Verlag, Berlin, 1964.
Scott, G., „Atmospheric Oxidation and Antioxidants", Elsevier, Amsterdam, 1965.
Lundberg, W. O., ed., „Autoxidation and Antioxidants", vol. 1—2, Interscience, New York, 1961.
Criegee, R., în Houben-Weyl., vol. VIII (1952), 9—27.

2. Substituţie nucleofilă la atom de carbon saturat

2.1. Mersul general şi molecularitatea reacţiei

Într-o reacţie de substituţie nucleofilă la un atom de carbon saturat, reactivul Y substituie un atom sau un grup de atomi X de la carbon. În această reacţie, Y pune în comun perechea de electroni pentru legătura

Tabelul 2.4

Substituție nucleofilă la hidrocarburi saturate

$R-OH + HX \rightleftharpoons R-X + H_2O$	Esterificarea alcoolilor cu acizi halogenați sau alți acizi anorganici; saponificarea acidă a halogenurilor și sulfaților de alchil etc.
$+ R'OH \rightleftharpoons R-OR' + H_2O$	Eterificarea acidă; scindare eterică
$R-X$[1] $+ OH^{\ominus} \rightarrow R-OH + X^{\ominus}$	Saponificare alcalină
$+ OR'^{\ominus} \rightarrow R-OR' + X^{\ominus}$	Sinteza eterilor după Williamson
$+ R'COO^{\ominus} \rightarrow ROCOR' + X^{\ominus}$	Sinteza esterilor acizilor carboxilici
$+ SH^{\ominus} \rightarrow R-SH + X^{\ominus}$	Sinteza mercaptanilor
$+ SR'^{\ominus} \rightarrow R-SR' + X^{\ominus}$	Sinteza tioeterilor
$+ SR'_2 \rightarrow R-\overset{\oplus}{S}R'_2 + X^{\ominus}$	Formarea compușilor de sulfuroniu
$+ NHR'_2 \rightarrow R-NR'_2 + HX$	Alchilarea aminelor
$+ NR'_3 \rightarrow R-\overset{\oplus}{N}R'_3 + X^{\ominus}$	Cuaternizarea aminelor
$+ CN^{\ominus} \rightarrow R-CN + X^{\ominus}$ (+R—NC)	Sinteza Kolbe pentru nitrili (sinteza izonitrililor)
$+ NO_2^{\ominus} \rightarrow R-NO_2 + X^{\ominus}$ (+R—O—NO)	Sinteza nitroalcanilor (esterii acidului azotos)
$+ X'^{\ominus} \rightarrow R-X' + X^{\ominus}$	Reacția Finkel'stejn
$R-X + \overset{\ominus}{C}H(COR)_2 \rightarrow R-CH(COR)_2 + X^{\ominus}$	Alchilarea combinațiilor β-dicarbonilice (vezi și D.7.2.9.2.)
$R-X + C_6H_6 \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5-R + HX$	Alchilare Friedel-Crafts (vezi D.5.1.6.)

[1] —X = —Cl, —Br, —I, —O—SO_2OH (monoalchilsulfat), —O—SO_2—OR (dialchilsulfat), —O—SO_2—C_6H_4—CH_3 (toluensulfonat „tosilat")

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

care se formează, iar X pleacă cu perechea de electroni de legătură :

$$Y| + R{-}X \longrightarrow Y{-}R + X| \qquad [2.1]$$

Partenerul de reacţie Y este un reactant nucleofil, reprezentanţii cei mai de seamă fiind substanţele neutre cu o pereche de electroni neparticipanţi şi anioni[1]), de exemplu :

$$Y| = |\overline{Cl}|^{\ominus},\ |\overline{Br}|^{\ominus},|\overline{I}|^{\ominus},\ H\overline{O}|^{\ominus},\ R\overline{O}|^{\ominus},H\overline{S}|^{\ominus},\ R\overline{S}|^{\ominus},|N{\equiv}C|^{\ominus} \qquad [2.2]$$

$$H{-}\overline{O}{-}H\ ,\ R{-}\overline{O}{-}H\ ,\ |NH_3\ ,|NH_2R\ ,\ |NHR_2$$

Substituentul X, care urmează să fie dislocuit, este în general o grupare atrăgătoare de electroni, polarizînd prin efect inductiv legătura C—X, de exemplu :

$$X = Cl,\ Br,\ I,\ O{-}\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O}{\|}}{S}}{-}OH,\ O{-}\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O}{\|}}{S}}{-}OR,\ O{-}\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O}{\|}}{S}}{-}C_6H_4{-}CH_3, \qquad [2.3]$$

$$\overset{\oplus}{O}\overset{H}{\underset{H}{<}}\ ^{2)},\ \overset{\oplus}{O}\overset{R}{\underset{H}{<}}\ ^{2)},\ \overset{\oplus}{N}R_3\ ^{2)},\ \overset{\oplus}{N}{\equiv}N\ \text{etc.}$$

Reacţia de substituţie nucleofilă este un tip de reacţie foarte frecvent întîlnit în chimia combinaţiilor alifatice, cum reiese şi din tabelul 2.4.

În reacţiile de substituţie nucleofilă, la atomii de carbon saturaţi, din punct de vedere al mecanismului de reacţie, se deosebesc două cazuri extreme, în funcţie de numărul felurilor de molecule care participă la etapa determinantă de viteză :

a) substituţie nucleofilă monomoleculară (S_N1).

b) substituţie nucleofilă bimoleculară (S_N2).

Înainte de a arăta importanţa practică a acestor tipuri de reacţii, în cele ce urmează se vor prezenta cîteva caracteristici mai importante ale lor.

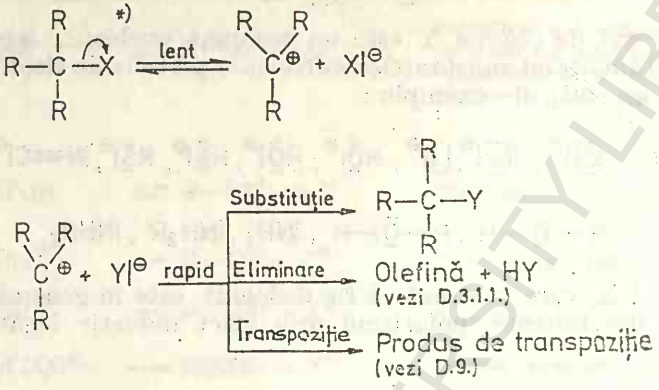
2.1.1. Substituţie nucleofilă monomoleculară (S_N1)

La reacţiile nucleofile monomoleculare, în etapa determinantă de viteză, numai substratul îşi modifică starea legăturilor. Declanşată de atracţia electronică a grupării electrofile X şi susţinută de solvent sau catalizator,

[1]) Şi hidrocarburi nesaturate sau aromatice, de asemenea, pot acţiona ca reactivi nucleofili, de exemplu, în reacţia de alchilare Friedel-Crafts (vezi tab. 2.4.) Acest tip de reacţie se va discuta în capitolul D.5, la reacţii de substituţie electrofilă a hidrocarburilor aromatice.

[2]) Substituirea grupărilor —OH, —OR, —NH_2 sau a anionilor puternic bazici, din punct de vedere termodinamic, nu este posibilă pe cale directă. Ea poate să aibă loc printr-o protonare sau cuaternizare prealabilă, urmată de eliminarea unei molecule sărace în energie, cum ar fi apă, alcool, amină (vezi şi D.2.2.3.). Gruparea NR_3 este importantă, înainte de toate, pentru eliminare. Un exemplu de reacţie S_N cu săruri cuaternare de amoniu este arătat în [3.40].

molecula RX disociază în ioni (solvataţi) care vor reacţiona apoi cu partenerul de reacţie dînd produsul final :



[2.5]

Prima etapă este lentă, iar etapa a doua, ca toate reacţiile ionice, rapidă şi ca atare nu are influenţă asupra vitezei generale a procesului (vezi şi C.3.1.).

Reacţiile S_N1, în general, se pot recunoaşte după următorii indici : a) în caz ideal, reacţia este de ordinul întîi, viteza reacţiei exprimîndu-se prin ecuaţia [2.1] :

$$-\frac{d[RX]}{dt} = k_1[RX] \qquad [2.6]$$

Dat fiind că reactantul Y nu participă în etapa determinantă de viteză a reacţiei, creşterea concentraţiei lui nu duce la creşterea vitezei de reacţie.

Cinetica reacţiei permite doar descrierea macroscopică a procesului. Desfăşurarea sterică a reacţiei, legată nemijlocit de ruperea şi formarea legăturilor, este un criteriu hotărîtor pentru mecanismul de reacţie ; b) în etapa determinantă de viteză a reacţiilor monomoleculare, atomul de C din poziţia centrală a substratului RX trece din forma tetraedrică de orientare a legăturilor, într-o formă plană, triunghiulară, cu atomul de carbon în centru şi cei trei substituenţi rămaşi la vîrfurile triunghiului. În această etapă intermediară reactantul Y se poate apropia din ambele părţi cu aceeaşi probabilitate, rezultînd două tetraedre identice, dar orientate diferit (unul este imaginea în oglindă a celuilalt, vezi fig. 2.7). Din acest motiv, substanţele optic active, în urma reacţiilor de tip S_N1, suferă o racemizare avansată.

c) reacţiile S_N1, în general, dau naştere la produse secundare, care sînt olefine sau produse de transpoziţie. Olefinele reprezintă foarte des partea principală din produsul de reacţie (vezi şi D.3.1.1.) ;

*) Săgeata continuă simbolizează deplasarea electronilor în timpul reacţiei (vezi şi C. 4.1.2.).

d) dat fiind că în reacţiile S_N1 ionii se solvatează, capacitatea de solvatare a solventului are mare influenţă asupra vitezei de desfăşurare a procesului (vezi D.2.2.1.);

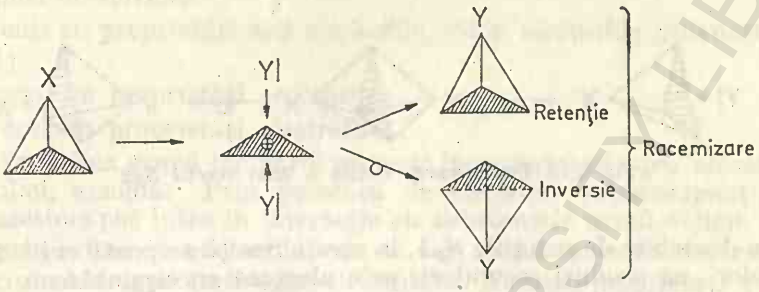
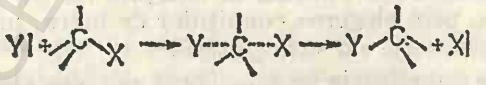


Fig. 2.7. Desfăşurarea sterică a unei reacţii S_N1

e) entropia de activare a reacţiilor S_N1 are valoarea în jur de o cal $K^{-1} \cdot mol^{-1}$, deoarece cationii de carbeniu, ca intermediari, se formează foarte uşor (vezi şi C.3.).

2.1.2. Substituţie nucleofilă bimoleculară (S_N2)

La acest tip de reacţie, desfacerea şi formarea legăturilor are loc simultan şi în mod continuu; partenerul de reacţie Y se apropie de molecula R—X polarizată din partea opusă substituentului X şi ajungînd la o anumită distanţă, intră în interacţie cu molecula RX. În acelaşi timp, se măreşte distanţa dintre R şi X şi se formează o stare de tranziţie în care Y încă nu este bine legat şi X nu este total desprins:



[2.8]

În coordonate de reacţie, stării de tranziţie îi corespunde starea cu cea mai ridicată energie (vezi fig. C.21).

Reacţiile S_N2 au următoarele caracteristici:

a) participînd ambii parteneri de reacţie la etapa determinantă de viteză, unde se formează RY şi X, aceste tipuri de reacţie sînt de ordinul doi:

$$-\frac{d[RX]}{dt} = k_2 [RX] [Y] \qquad [2.9]$$

Creşterea concentraţiei în Y duce la mărirea vitezei de reacţie;
b) atomul de carbon central, pe parcursul reacţiei, nu-şi pierde tetracovalenţa şi astfel, activitatea optică se păstrează, produsul final avînd o configuraţie care este imaginea în oglindă a moleculei iniţiale. Procesul este ilustrat în fig. 2.10.

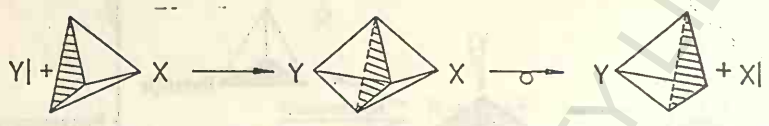


Fig. 2.10. Desfăşurarea sterică a unei reacţii S_N2

c) spre deosebire de reacţiile S_N1, la aceste reacţii se poate evita formarea olefinelor ca produşi secundari, prin alegerea corespunzătoare a condiţiilor de reacţie;
d) entropia de activare a reacţiilor S_N2 este foarte negativă, datorită stării de tranziţie cu grad de ordonare ridicat, la formarea căreia sînt necesare condiţii sterice deosebite.

2.2. Factorii care influenţează desfăşurarea reacţiilor de substituţie nucleofilă

Mecanisme S_N1 şi S_N2 pure sînt cazuri ideale şi în practică nu se regăsesc, ca şi legăturile pur ionice sau pur covalente. Majoritatea substituţiilor nucleofile sînt cazuri intermediare, la care nu se reîntîlneşte nici molecularitatea, nici ordinul de reacţie de la cazurile ideale. Intuitiv, aceste situaţii reale, poate nu chiar corect, se pot reprezenta ca un „amestec" de S_N1 şi S_N2.

În ce măsură reacţia decurge după un mecanism S_N1 sau S_N2, se poate deduce, într-o oarecare măsură, din factorii discutaţi la D.2.2.2. În practica preparativă este foarte important ca prin alegerea corespunzătoare a condiţiilor de reacţie (solvent, catalizator), reacţia să se deplaseze în direcţia S_N1 sau S_N2, pentru a obţine produsul dorit. Cantitatea de produs secundar ce se elimină în reacţiile de tip S_N2 se poate dirija, eventual elimina, prin alegerea condiţiilor de lucru, în timp ce la reacţiile monomoleculare aceasta nu este posibil.

Reacţia de substituţie în sine, prin procese concomitente cu reactivi nucleofili bifuncţionali, poate să ducă la diferiţi produşi de substituţie, în funcţie de tipul de reacţie. Despre aceasta se va discuta în D.2.3.

2.2.1. Influenţa solventului şi catalizatorului

Substituţiile nucleofile, fiind reacţii polare, sînt influenţate mai mult sau mai puţin de solvent. Într-o reacţie chimică pot lua naştere ioni dacă este posibilă solvatarea lor în mediul de reacţie. Proprietatea de solvatare a solventului se poate aprecia aproximativ după valoarea constantei

dielectrice, deși aceasta este o constantă macroscopică, iar interacția solvent-solvat se desfășoară la scară moleculară.

Pe lîngă solvenții nepolari ($\varepsilon = 0-2$; fără interacție chimică considerabilă), în funcție de interacția lor specifică cu solvatul, se deosebesc trei tipuri de solvenți:

a) solvenți cu proprietăți atît nucleofile, cît și electrofile (solvenți protici polari);

b) solvenți cu proprietăți nucleofile;

c) solvenți cu proprietăți electrofile.

Din prima grupă fac parte solvenți importanți ca apa, alcooli, acizi carboxilici, amoniac. Prin perechea de electroni neparticipanți, moleculele acestora pot intra în interacție cu substanțele avînd deficit de electroni, prin influență nucleofilă, sau cu cele avînd exces de electroni, prin legături de hidrogen (influență electrofilă). Această proprietate se manifestă prin faptul că în stare normală reprezentanții primei grupe sînt nedisociați; cu capacitate de solvatare atît pentru anioni, cît și pentru cationi și la o substituție nucleofilă favorizează un mecanism monomolecular(S_N1).

Tendința de a forma punți de hidrogen crește cu puterea acidului și astfel, această proprietate este deosebit de pregnantă la acidul formic. Multe reacții, care în solvenți cu capacitate de solvatare mai redusă, de exemplu, alcooli, decurg bimolecular, folosind însă acid formic vor fi deplasate spre reacții S_N1.

În grupa solvenților nucleofili sînt importante, în primul rînd, combinațiile puternic polare, așa-numiții solvenți *aprotici dipolari*, de exemplu, acetonă, acetonitril, nitrometan, dimetilformamidă, dimetilacetamidă, tetrametiluree, hexametiltriamida acidului fosforic, dimetilsulfoxid[1]), tetrahidrotiofen-1,1-dioxid, dieter al etilenglicolului, carbonat de etilenă etc. Aceste substanțe nu formează punți de hidrogen și nu solvatează bine anionii formați, ca urmare, deși posedă constantă dielectrică mare, nu favorizează reacțiile S_N1. Reacțiile S_N2, unde nu se formează anioni în etapa determinantă de viteză, decurg foarte bine în acești solvenți. Despre unele aspecte ale reacțiilor nucleofile în aceste substanțe, se va discuta în D.2.2.4.

Grupei a treia aparțin toți acizii Lewis, de exemplu, halogenurile de bor, aluminiu, zinc, stibiu, mercur, cupru, argint, ca și ionul de argint. Aceste substanțe au o deosebită capacitate de a stabiliza anionii. În condiții normale, se folosesc drept catalizatori și nu ca solvenți, catalizînd în special reacțiile S_N1[2]) (vezi obținerea tehnică a fluorurilor de alchil în D.2.5.6.; sinteza izonitrililor în D.2.5.8. și folosirea acizilor Lewis în alchilare Friedel-Crafts, D.5.1.6.).

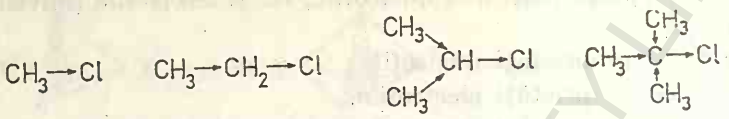
---

[1]) Privind proprietățile DMSO, ca solvent și reactiv, vezi MARTIN, D. și HAUTHAL, H., „Dimetilsulfoxid", Akademie-Verlag, Berlin, 1971.

[2]) Stabilizarea cationului se face în acest caz prin partenerul de reacție sau prin reacția cu solventul.

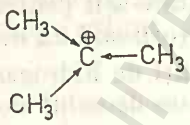
2.2.2. Influența de substituent în substrat

Analog cu stabilizarea exterioară (solvenți) în cazul ionilor, poate exista și o stabilizare internă. Considerînd substituțiile nucleofile:



[2.11]

se observă că trecînd de la clormetan la clorura de terț-butil, grupările metilice, prin efectul inductiv ($+I$), au tendința de a îndepărta ionul de halogen din moleculă. Printr-un efect similar, ionul de carbeniu format într-o reacție S_N1 capătă o stabilizare, de ex.:



[2.12]

De la metil la butil crește tendința spre reacții S_N1. În general, este valabilă următoarea regulă: alchilderivații terțiari, în condiții normale, dau reacții de substituție monomoleculară, iar cei primari, dimpotrivă, bimoleculară. Alchilderivații secundari reprezintă o situație limită (vezi D.2.2.)[1]. Cu solvenți cu putere mare de solvatare ele decurg după S_N1.

Unele valori numerice privind influența substituentului asupra substratului sînt redate în tabelul 2.13, pentru reacția de solvoliză[2] a bromalchilderivaților.

Tabelul 2.13

Influența grupelor alchilice asupra reacției (solvoliza alchilbromurilor în etanol 80%; 55°C)

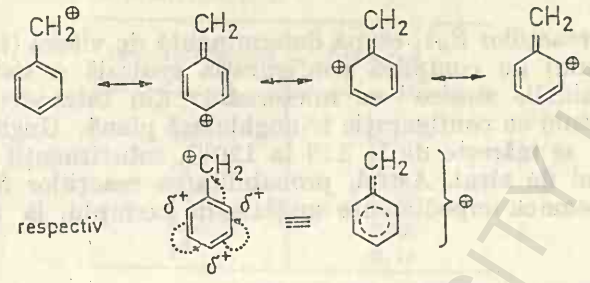
Substrat	S_N1 $k_1 \cdot 10^5/s^{-1}$	S_N2 $k_2 \cdot 10^5/l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$	k_2/k_1
Bromură de metil	0,349	2040	5840
Bromură de etil	0,139	171	1230
Bromură de izopropil	0,237	4,99	21
Bromură de *terț*-butil	1010	foarte mic	0

În mod asemănător crește tendința spre S_N1 în seria halogenurilor de difenilmetil, trifenilmetil, respectiv, benzil-2-metoxibenzil, 2,4-dimetoxibenzil. În aceste cazuri, atomul de halogen disociază mai ușor ca anion,

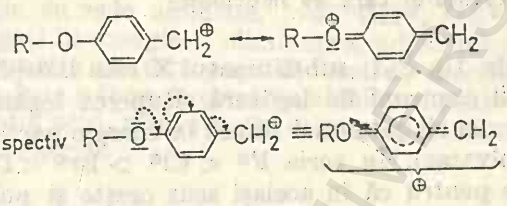
[1] Este valabil și pentru eliminarea ionilor (vezi D.3.1.1.).
[2] Solvoliza: reacția în care solventul este în același timp și reactant nucleofil.

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

datorită efectului + M al atomului central de carbon, cationul rămas fiind stabilizat :

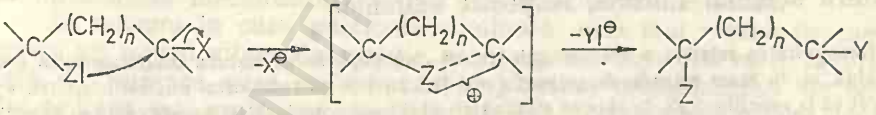


[2.14]



Aplicați aceasta și la alte combinații cunoscute ! Substituenții cu efecte $-M$ și $-I$ nu au acțiune stabilizatoare asupra cationilor și deci nu stimulează reacțiile S_N1. Rolul substituenților din substrat în reacțiile S_N2 este mai puțin clarificat.

În afara conjugării directe, substituenții pot influența centrul de reacție și dintr-o poziție mai îndepărtată, dar favorizată din punct de vedere steric, formînd conjugări prin spațiu :



Prin acest efect al agenților nucleofili prezenți în moleculă, Z (R—$\bar{O}$—, R—$\bar{S}$—, $R_2\bar{N}$—, halogeni, arili), viteza de disociere a restului X se mărește. Citiți dintr-un tratat de specialitate urmările stereochimice ale acestui efect !

În vinil și arilhalogenuri, în opoziție cu alchilhalogenurile, halogenul se poate substitui într-o reacție nucleofilă numai în condiții mai energice și reacția decurge după un alt mecanism (vezi D.5.2.1.).

În afară de efectele electronice, structura spațială a restului alchilic în substrat influențează mersul reacției ; pentru formarea stării de tranziție în reacța S_N2, partenerul nucleofil se apropie de atomul central de carbon din partea opusă substituentului, cum s-a arătat mai înainte. Această apropiere a reactantului nucleofil este îngreuiată de substituenți voluminoși, care ecranează atomul de carbon. În acest caz, reacția decurge cu viteză foarte mică sau nu are loc după un mecanism S_N2.

În conformitate cu aceasta, tendința spre mecanism S_N2 crește în seria combinațiilor alchilice de la terțiari la primari. Viteza de reacție pentru reacțiile S_N2, din tabelul 2.13, are o componentă electronică și una spațială.

În cazul reacțiilor S_N1, etapa determinantă de viteză (formarea ionului de carbeniu) nu complică configurația spațială a sistemului, dimpotrivă „tensiunile sterice" se micșorează; din tetraedru se formează ionul de carbeniu cu configurație triunghiulară plană. Unghiul de valență al carbonului se mărește de la 110 la 120°C, substituenții fiind deci îndepărtați unul de altul. Astfel, probabilitatea reacțiilor S_N1 este mare tocmai la sisteme cu impedimente spațiale, de exemplu, la *terț*-brombutil.

2.2.3. Influența substituentului care se înlocuiește

În cursul reacțiilor de tip S_N1, substituentul X este îndepărtat din substratul RX cu ambii electroni de legătură. Ruperea legăturii R—X se face cu atît mai ușor, cu cît este mai săracă în energie particula desprinsă (adesea un anion solvatat). În seria $F^{\ominus} < Cl^{\ominus} > Br^{\ominus} < I^{\ominus}$, stabilitatea acestor anioni crește pentru că în același sens crește și polarizabilitatea învelișului electronic, adică sarcina anionului se repartizează într-un spațiu mai mare [1]). În mod asemănător, anionul sulfonil de la acidul sulfuric, respectiv acidul sulfonic, este sărac în energie pentru că sarcina negativă este delocalizată pe întreg sistemul sulfonilic, datorită unui efect mezomer [2]).

În scopuri preparative, de exemplu obținerea nitrililor sau a nitroalcanilor, se folosesc alchilioduri, care, datorită reactivității ridicate, se preferă bromurilor sau clorurilor. Reactanți de alchilare eficienți sînt și esterii acidului sulfuric, respectiv sulfonic.

Reactivitatea relativă a acestor substraturi nu depinde de natura substituentului care se elimină, ci, în mare măsură, de solvent (vezi D.2.2.1.) și de reactantul nucleofil. Astfel, s-a observat că la reacțiile S_N2, în care se elimină grupări ușor polarizabile, decurg rapid cu reactivi ușor polarizabili (de exemplu, I), iar acolo unde grupările sînt slab polarizabile (de exemplu, *p*- toluensulfonat), reacțiile decurg mai bine cu reactivi slab polarizabili (vezi tab. 2.15)[3]), adică cu caracter bazic mai pronunțat.

---

[1]) Într-o primă aproximație, stabilitatea crește cu descreșterea bazicității anionului care urmează să fie eliminat. I este mai puțin bazic decît Cl (acidul iodhidric este un acid mai tare decît acidul clorhidric). $OH^{\ominus}$, $OR^{\ominus}$ etc. sînt baze mai tari decît ionii de halogen și rareori se produc în reacții de substituție.

[2]) Capacitatea unui substituent de a părăsi substratul luînd electroni de legătură, prin analogie cu nucleofilia, se numește *nucleofugie*, iar proprietatea *nucleofug* (fugare = evadare, în limba latină). Conform celor spuse, fluorul este mai puțin nucleofug, iar restul tosil, iodul are capacitate nucleofugă mare.

[3]) După PEARSON, bazele „slabe" reacționează mai rapid cu substraturi care sînt acizi Lewis „mai slabi" și bazele „tari" reacționează mai rapid cu substraturi acizi Lewis „mai tari". Vezi în PEARSON, R. G. și SONGSTAD, J., *J. Amer. Chem. Soc.*, **89** (1967), 1827; SAVILLE, B., *Angew. Chem.*, **79** (1967), 966.

Tabelul 2.15

Reactivitatea relativă a reactivilor nucleofili față de metiltosilat și iodură de metil, în metanol, la 25°C

Reactiv nucleofil	k_{CH_3OTs}/k_{CH_3I}
$N_3^{\ominus}$	6,6
$Cl^{\ominus}$	2,8
$Br^{\ominus}$	0,72
$SCN^{\ominus}$	0,28
$I^{\ominus}$	0,13

În opoziție cu cele amintite, ionii $OH^{\ominus}$, $OR^{\ominus}$, $NH_2^{\ominus}$, $NHR^{\ominus}$ etc. sînt foarte bogați în energie și eliminarea, adică substituirea lor în cursul unei reacții, practic nu este posibilă. Astfel, reacția dintre un alcool și ioni de iodură, spre a forma iodura de alchil, nu poate să aibă loc în mediu alcalin. În mediu acid, însă, reacția decurge prin eliminarea de apă, moleculă săracă în energie :

nu:

$$I^{\ominus} + ROH \not\longrightarrow RI + OH^{\ominus}$$

ci:

$$ROH \xrightarrow{+H^{\oplus}} R-\overset{\oplus}{O}\overset{H}{\underset{H}{<}} \xrightarrow{+I^{\ominus}} RI + H_2O \qquad [2.16]$$

Același lucru este valabil și la grupările prezentate mai înainte.

Structura grupei X, care urmează să fie eliminată din moleculă, poate să influențeze mecanismul reacției de substituție nucleofilă.

În măsura în care particula eliminată este mai săracă în energie, crește nu numai viteza de reacție, ci și ruperea legăturii va fi favorizată față de formare, ceea ce înseamnă deplasarea mecanismului de reacție din ce în ce mai mult spre reacții de tip S_N1. Tendință de rupere deosebit de puternică are gruparea diazoniu, care se elimină printr-un mecanism monomolecular, sub formă de azot (vezi D.8.2.1. și D.8.3.1.).

2.2.4. Despre nucleofilicitatea reactanților

În decursul unei substituții nucleofile între substrat și reactant apare o legătură în care ambii electroni sînt furnizați de reactant. O asemenea substituție decurge cu atît mai rapid, cu cît capacitatea reactantului de a furniza electroni de legătură atomului de carbon este mai mare. Măsura reactivității nucleofile (nucleofilie, forță nucleofilă) a diferiților reactanți este constanta de viteză a reacțiilor cu același substrat.

Definiția reactivului nucleofil (vezi D.2.1.) seamănă foarte mult cu definiția unei baze Brönsted sau Lewis (vezi C.2.), motiv pentru care există o legătură între reactivitatea nucleofilă și bazicitatea unui reactant.

Bazicitatea se caracterizează prin *echilibrul termodinamic* al unui donor de electroni cu H, iar nucleofilia, prin *viteza de reacție* a unui reactiv cu un atom de carbon (sau alt atom), mai mult sau mai puțin pozitivat. Deci, pe lîngă bazicitate, reactivitatea unui reactiv nucleofil depinde și de alte proprietăți ca, de exemplu, polarizabilitatea [1]). Forța nucleofilă mare poate să fie rezultatul sau al unei bazicități ridicate sau al polarizabilității. Aceste efecte însă nu sînt mărimi constante, ele depind de structura substratului și de solvent. Nu există o clasificare absolută a forței nucleofile, reactivii fiind în general comparați pe baza reacțiilor cu diferite substraturi, în diferite medii.

În reacțiile S_N2, reactanții ușor polarizabili (de exemplu, ionii rodanid, mercaptid, iod) posedă o mare capacitate nucleofilă atît în solvenți protici, cît și în cel aprotici. La ionii puternic bazici, dar greu polarizabili (acetat, fluor, clor), nucleofilia crește puternic trecînd de la un solvent protic la unul aprotic dipolar. Acest lucru se bazează pe faptul că acești ioni, în solvenți aprotici dipolari, se solvatează foarte slab (vezi D.2.2.1.) și, ca urmare, sînt „dezgoliți", ceea ce înseamnă că întreaga lor bazicitate acționează față de substrat. În solvenții protici polari (apa, alcooli) se formează punți de hidrogen, reactantul nucleofil funcționînd ca acceptor, motiv pentru care nucleofilia reactantului este micșorată.

Capacitatea unui ion de a juca rol de acceptor într-o punte de hidrogen depinde de densitatea de sarcină a acestuia și crește de la iod la fluor și de la mercaptide la alcoolați.

Pentru forța nucleofilă a unor reactanți nucleofili în reacții S_N2, cu bromură sau iodură de metil în apă sau alcool, se găsește :

$$H_2O < F^{\ominus} < CH_3COO^{\ominus} < Cl^{\ominus} < Br^{\ominus} < C_6H_5O^{\ominus} < N_3^{\ominus}$$
$$< HO^{\ominus} < C_6H_5NH_2 < SCN^{\ominus} \leqq CN^{\ominus} \leqq I^{\ominus} \approx HS^{\ominus} < S_2O_3^{2\ominus} \qquad [2.17a]$$

iar în dimetilformamidă se găsește :

$$I^{\ominus} < Br^{\ominus} < Cl^{\ominus} < N_3^{\ominus} < CH_3COO^{\ominus} < C_6H_5O^{\ominus} < CN^{\ominus} \qquad [2.17b]$$

seria fiind total diferită de prima, de ex., reactivitatea halogenilor se inversează.

Situația se complică prin faptul că reactivii ionici nucleofili (adăugați ca săruri) acționează nucleofil numai dacă există în soluție ca ioni liberi, în timp ce perechile de ioni (de exemplu, $Li^{\oplus}$, $Br^{\ominus}$) practic nu reacționează. Deci, în expresia vitezei de reacție globale trebuie să intre și constanta de disociere a sării în mediul respectiv. Disociația crește însă cu polarizabilitatea anionului și cationului (într-o primă aproximație cu raza) și astfel KI este mai puternic disociat decît LiBr și LiBr mai puternic decît LiCl.

Influența polarizabilității asupra disociației, în cazul halogenurilor alcaline în solvenți dipolari aprotici, este orientată invers cu reactivitatea proprie a halogenilor și astfel, seria 2.17b este modificată tocmai datorită acestui efect.

[1]) În afară de aceasta, efectele sterice pot juca un rol important, vezi mai jos.

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Reacțiile nucleofile care decurg după un mecanism S_N1 duc la o altă ordine a reactivităților. Față de cationul trifenilmetil în apă/acetonă, reactivii dovedesc următoarea ordine a reactivității lor relative:

$$H_2O < CH_3COO^{\ominus} < Cl^{\ominus} \approx S_2O_3^{2\ominus} < C_6H_5NH_2 < OH^{\ominus} < SCN^{\ominus} < N_3^{\ominus} \qquad [2.18]$$

Diferențele de reactivitate în această serie sînt date de reactivitatea ionului de carbeniu. Alchilcationii instabili, ce iau naștere în reacțiile de tip S_N1 ale combinațiilor alifatice saturate, sînt foarte reactivi și puțin selectivi. Ei reacționează la fel de rapid și cu parteneri puternic nucleofili și cu cei mai puțin nucleofili. În schimb, cationii alil și benzil, care sînt stabilizați prin efecte mezomere, au selectivitate mult mai pronunțată. Astfel, cationul *terț*-butil, rezultat din reacția S_N1 a clorurii *terț*-butil în apă sau în acetonă, reacționează cu ionul acid de numai 15 ori mai rapid decît cu apă, în timp ce cationul benzhidril de 60 ori mai rapid, iar cationul trifenilmetil de circa 11.000 ori mai rapid.

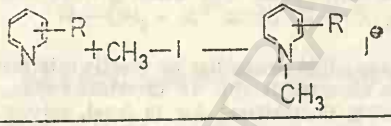
Structura spațială a reactantului joacă un rol important în desfășurarea reacțiilor S_N. Vitezele de cuaternizare ale diferitelor alchilpiridine, în comparație cu piridina (tabelul 2.19), subliniază acest lucru.

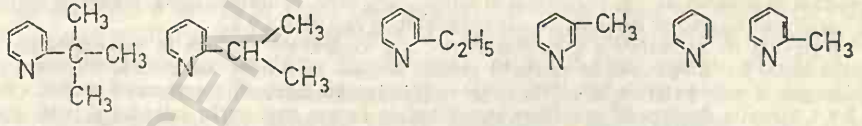
Piridina reacționează mai rapid decît toate tipurile de 2-alchilpiridine, cu toate că bazicitatea ei este mică. 3 metil-piridina în schimb, neposedînd impedimente sterice (de ce?), reacționează mai repede decît piridina, datorită bazicității mai ridicate.

Impedimentele sterice la reactiv și la substrat influențează puternic desfășurarea reacției.

Tabelul 2.19

Viteza relativă de cuaternizare a alchilpiridinelor cu iodură de metil, după reacția,



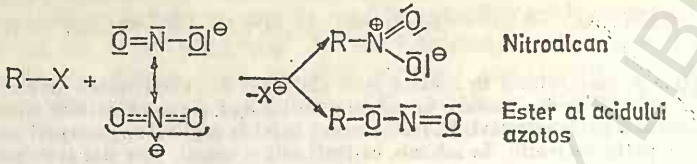


k_{rel}	1	300	950	2020	4300	8900
Bazicitate relativă	1	1,02	1,6	1,6	0,3	0,76

2.3. Reactanți nucleofili bifuncționali

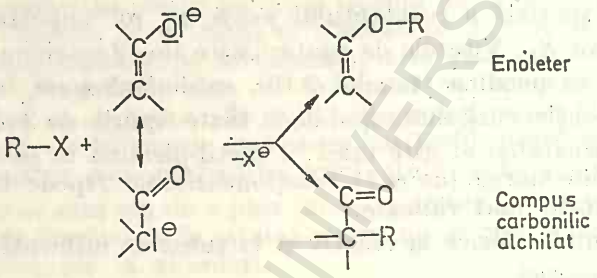
O serie de reactanți importanți pentru scopuri preparative posedă mai mulți centri de reacție. Procesele în care sînt implicați duc adesea la un amestec de produși de reacție. Aceste substanțe se numesc bifuncționale. Reactanți cu doi centri de reacție sînt, de exemplu, ionii nitrit, cian, feno-

lații și enolații. Prin tratarea unei halogenuri de alchil cu nitrit se obține nu numai nitroalcan, ci și esteri ai acidului azotos. Reactantul de alchilare atacă într-un caz atomul de oxigen și în celălalt caz, atomul de azot:



[2.20 a]

Din reacția cu enolați și fenolați, în mod corespunzător, pe lîngă combinații O-alchilate, rezultă și combinații C-alchilate:



[2.20 b]

Nucleofilitatea celor doi centri și, ca urmare, raportul celor doi produși de reacție, nu depinde numai de distribuția densității electronice în jurul centrilor (deci de bazicitate), ci și de o serie de factori exteriori, cum ar fi, solventul, structura substratului RX, așa cum a fost descris la capitolul reacțiilor nucleofile simple.

Influența puternică a solventului asupra compoziției produșilor de reacție este foarte bine evidențiată în reacția de alchilare a fenolatului cu bromura de alil. În dimetoxi-metan, solvent aprotic, produsul de reacție este alilfenileter (100% O-alchilare), iar în fenol, solvent protic, se produce în procent de 7% C-alilfenol și numai 23% eter. Situație asemănătoare se întîlnește și la alchilarea enolaților din combinații carbonilice (vezi D.7.2.9.2.).

Diferența de nucleofilie a celor doi atomi, C și O, trebuie căutată în solvatarea lor diferențiată în cei doi dizolvanți. În solvenții protici, atomul de oxigen, ca centru, formează punți de hidrogen și este puternic solvatat, iar reactivitatea lui nucleofilă este mult redusă (vezi și D.2.2.4.). Reacția decurge cu precădere la atomul de carbon mai puțin solvatat și prin aceasta mai nucleofil. În solvenți aprotici, în schimb, atomul de oxigen din fenolat este foarte puțin solvatat, prin aceasta, bazicitatea lui se manifestă pregnant față de agentul de alchilare și substituția are loc cu precădere la atomul de oxigen.

Raportul produșilor de reacție depinde și de substratul RX. Dacă X variază de la I la Br și Cl, în alchilarea enolaților, produșii de reacție se îmbogățesc în O-alchilați (vezi D.7.2.9.2.). Crescînd polarizabilitatea lui X, în reactanții bifuncționali crește reactivitatea atomului ușor polarizabil (în cazul de față, carbonul) (vezi și D.2.2.3.).

Pe lîngă gruparea care se elimină, și restul alchilic din substratul RX poate influența mersul reacției de substituție nucleofilă și compoziția produșilor de reacție. Astfel, randamentul în nitroalcani scade în reacția azotatului de argint cu bromura de alchil (în dietileter), trecînd de la derivați halogenați primari la cei terțiari, în timp ce crește în același sens

randamentul în esteri ai acidului azotos. Aceasta este probabil urmarea faptului că modificarea mecanismului de reacţie în sensul arătat, cum a fost descris în D.2.2.4, produce şi o modificare a nucleofiliei relative a reactantului. În timp ce halogenurile de alchil primare, într-o reacţie de tip S_N2, atacă cu precădere atomii cu polarizabilitatea mai ridicată (densitate de electroni mai mică), cele terţiare dau reacţii de tip S_N1, iar cationii formaţi ca intermediari reacţionează cu atomii cu densitate electronică ridicată, adică cu polarizabilitate scăzută, întrucît aceştia atrag (electrostatic) mai puternic ionii de carbeniu.

În cazul substanţelor care pot reacţiona atît după un mecanism S_N1, cît şi S_N2, prin alegerea solventului corespunzător şi prin folosirea catalizatorilor electrofili, reacţia se poate conduce în modul dorit şi se poate dirija, în anumite limite, compoziţia produşilor de reacţie (vezi D.2.5.7. şi D.2.5.8.).

2.4. Substituţie nucleofilă la alcooli şi eteri

Aşa cum s-a arătat deja în D.2.2.3., substituţia nucleofilă a grupei hidroxil sau alcoxi este posibilă numai după o protonare prealabilă [1]). Din acest motiv, toate reacţiile de substituţie nucleofilă la alcooli şi eteri au loc sub acţiunea catalitică a acizilor.

Reacţiile de substituţie cele mai importante ale alcoolilor sînt cele de esterificare cu acizi anorganici [2]):

$$R{-}OH + H^{\oplus} \rightleftharpoons R{-}\overset{\oplus}{O}H_2$$

$$R{-}\overset{\oplus}{O}H_2 + X^{\ominus} \rightleftharpoons R{-}X + H_2O \qquad (S_N1 \text{ sau } S_N2) \qquad [2.21]$$

HX = Acid halogenat, acid sulfuric, acid azotic, acid boric

Saponificarea acidă a unei halogenuri de alchil sau a sulfaţilor de alchil etc., constituie reacţia inversă a acestor procese (se va discuta la D.2.5.1.). Produşii secundari importanţi sînt olefine (prin eliminare; vezi D.3.1.4.) şi eteri. Formarea eterilor se bazează pe faptul că alcoolul prezent în amestecul de reacţie poate funcţiona ca reactant nucleofil:

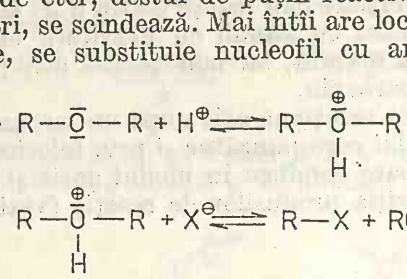
$$R{-}\overset{\oplus}{O}H_2 + R'OH \xrightarrow[-H_2O]{} R{-}\overset{\oplus}{O}\begin{matrix}R'\\H\end{matrix} \xrightarrow[-H^{\oplus}]{} R{-}O{-}R' \qquad [2.22]$$

[1]) Formarea ionilor de oniu poate să aibă loc în şi prezenţa acizilor Lewis ($ZnCl_2$, BF_3), de exemplu:

$$\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>O + BF_3 \longrightarrow \begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>\overset{\oplus}{O}{-}\overset{\ominus}{B}F_3$$

[2]) Obţinerea esterilor acidului azotos se va discuta la D.8.

Creşterea temperaturii favorizează formarea eterului şi în acelaşi timp şi reacţia de eliminare. Excesul de alcool favorizează formarea eterului, iar excesul de acid, esterificarea. Randamentul în eter mai depinde şi de structura alcoolului. Tendinţa de formare a eterilor simetrici este redusă la alcooli terţiari din motive sterice. Eterificarea decurge reversibil şi molecula de eter, destul de puţin reactivă în alte condiţii, în prezenţa acizilor tari, se scindează. Mai întîi are loc protonarea şi apoi, într-o etapă următoare, se substituie nucleofil cu anionul acid:

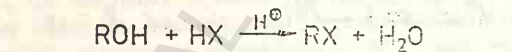


[2.23]

În cazul alcoolilor, reacţia de esterificare cu acizi anorganici [2.21] decurge analog.

2.4.1. Substituţia grupei hidroxil în alcooli cu resturi de acizi anorganici

Metoda cea mai simplă de obţinere a halogenurilor de alchil constă în tratarea alcoolilor cu acizi halogenaţi:



[2.24]

Reactivitatea acizilor halogenaţi scade în seria HI > HBr > HCl > > HF (descreşterea tăriei acizilor înseamnă micşorarea forţei nucleofile a anionului, vezi [2.17a]).

Acidul iodhidric şi bromhidric reacţionează de obicei foarte uşor, în timp ce soluţia apoasă a acidului clorhidric esterifică numai alcoolii foarte reactivi (alcooli terţiari, alcoolul benzilic etc.). În alte condiţii, concentraţia acidului clorhidric în alcool trebuie menţinută foarte ridicată, eventual prin barbotarea acidului clorhidric gazos, şi se lucrează la temperaturi ridicate. Adaosul de clorură de zinc măreşte atît reactivitatea alcoolului, cît şi pe cea a acidului clorhidric.

Reactivitatea alcoolilor scade cu creşterea catenei. Viteza de esterificare creşte de la alcoolii primari la cei terţiari. Alcoolii primari reacţionează de obicei bimolecular cu acizi halogenaţi şi rezultă halogenuri de alchil, cei terţiari monomolecular, iar cei secundari, după un mecanism ce se află la limita celor două tipuri de reacţii.

Reacţia de esterificare a alcoolilor cu acizii anorganici este o reacţie tipică de echilibru şi din legea maselor se pot deduce condiţiile pentru un randament maxim:

a) mărirea concentraţiei unui reactant;

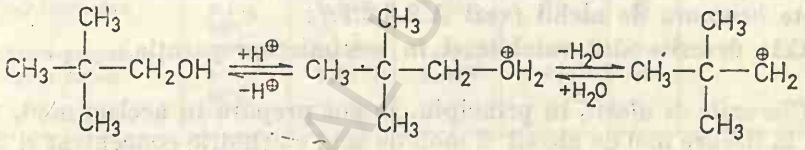
b) îndepărtarea produşilor de reacţie.

Apa rezultată din reacţie se îndepărtează fie cu substanţe hidrofile (de exemplu, acid sulfuric concentrat), fie prin distilare azeotropă (vezi A.2.3.5.). Acidul sulfuric, ca absorbant de apă, nu se recomandă la alcoolii secundari şi terţiari, din cauza tendinţei acestora de a forma olefine. Tot din acelaşi motiv, esterificarea acestor alcooli se face la temperaturi coborîte.

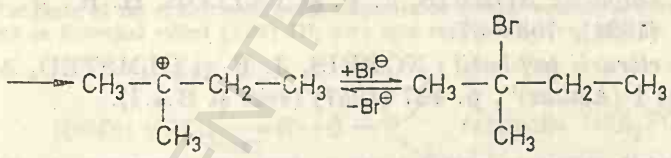
În cazul halogenurilor de alchil inferioare, adesea, se îndepărtează şi esterul format tot prin distilare, dat fiind că punctul de fierbere al acestuia este mai coborît decît al alcoolului corespunzător (de ce?). În unele cazuri, esterul se poate îndepărta şi prin extracţie (esterificare extractivă, vezi D.7.1.5.1.).

Acidul iodhidric poate să acţioneze ca un reducător faţă de iodurile de alchil formate, rezultînd hidrocarburi (vezi [1.20]). Această reacţie este deosebit de frecventă la alcoolii terţiari. Iodurile de alchil se prepară mai bine din alcooli, iod şi fosfor roşu (vezi tab. 2.30) sau prin reacţia Finkelstejn (vezi D.2.5.6.).

În cazurile cînd reacţia decurge sigur după un mecanism S_N1, datorită structurii alcoolilor, pe lîngă reacţii secundare de formare a olefinelor, apar şi reacţii secundare de transpoziţie. Chiar la esterificarea alcoolilor secundari apare acest pericol! Un alcanol-2 se transformă parţial în halogenură-3. Alcoolii primari şi secundari cu ramificaţii în poziţia α pot suferi transpoziţie de catenă, care în anumite condiţii poate deveni reacţie principală, rezultînd halogenuri de alchil terţiare (vezi [2.5] şi D.9.), de exemplu :



[2.25]



În aceste cazuri, halogenurile corespunzătoare se obţin mai uşor din PX_3/piridină sau din tosilaţii [1]) corespunzători (vezi D.2.5.6.).

Mod general de lucru pentru reacţia de esterificare a alcoolilor cu acid bromhidric (tab. 2.26)

1 mol din alcoolul primar se amestecă, răcind continuu, cu 0,5 mol acid sulfuric concentrat, adăugînd apoi 1,5 mol acid bromhidric (soluţie 48%, cu temperatură de fierbere constantă) şi amestecul se aduce la fierbere.

[1]) Termenul *tosilat* este o prescurtare pentru *p*-toluen-sulfonat (N.T.)

Cu alcoolii secundari și terțiari se lucrează fără adaos de acid sulfuric, pentru a evita formarea olefinelor.

Varianta A: bromurile de alchil volatile se distilă direct din amestecul de reacție (coloană Vigreux—20 cm, refrigerent descendent, viteză de distilare, 2—3 picături pe secundă).

Varianta B: pentru obținerea bromurilor de alchil grele, amestecul se fierbe 6 ore sub refluxare, apoi se distilă pe baie de apă, iar bromura de alchil se separă în pîlnie de separare.

Purificarea produsului brut A, respectiv B

Produsul de reacție brut se amestecă în pîlnie de separare de două ori, cu 1/5 volum (față de volumul probei) acid sulfuric concentrat sau cu același volum de acid clorhidric (atenție la formarea emulsiei !), pentru a solvi eterul format ca produs secundar. Bromura rămasă se spală cu apă distilată, iar cele care fierb la peste 100°C se spală de două ori cu 75 ml soluție de metanol în apă (40%). După spălare, acidul se îndepărtează cu soluție de bicarbonat de sodiu, se spală încă o dată cu apă, se usucă pe clorură de calciu și se distilă în coloana Vigreux — 20 cm.

Atenție ! La toate operațiile de extracție se verifică în care strat se găsește bromura de alchil (vezi A.2.5.2.1.) !

Cele descrise sînt valabile și în semimicropreparație.

Clorurile de alchil, în principiu, se pot prepara în același mod, adăugînd, la fiecare mol de alcool 2 moli de acid clorhidric concentrat și 2 moli clorură de zinc anhidră: NORRIS, J. F. și TAYLOR, H. B., *J. Amer. chem. Soc.*, 46, (1924), 753—57.

Prepararea *clorurii terț-butil*: NORRIS, J. F. și OLMSTED, A. W., „Org. Syntheses I (Asmus)", p. 137 (1957) (vezi și B.4. !).

Pe scară industrială, clorura de metil și de etil se obțin prin esterificarea alcoolilor respectivi cu acid clorhidric. O altă metodă importantă de preparare și utilizarea produșilor sînt descrise în D.1. (vezi tabelul 1.26).

Halogenurile de alchil se mai pot obține din alcooli cu tri- și pentaclorură de fosfor, clorură de tionil etc.

$$3ROH + PX_3 \longrightarrow 3RX + H_3PO_3$$

$$ROH + PX_5 \longrightarrow RX + HX + POX_3 \qquad [2.27a\text{-}c]$$

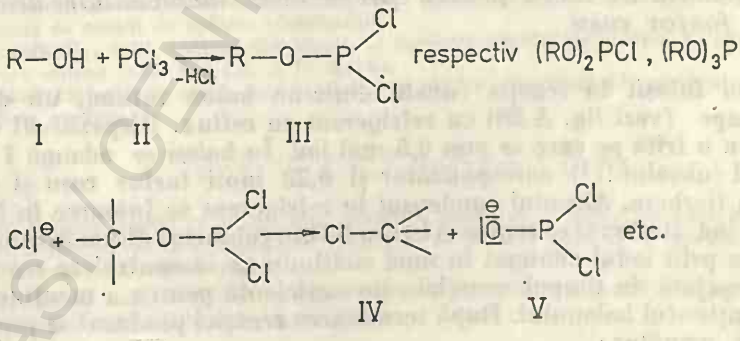
$$ROH + SOCl_2 \longrightarrow RCl + HCl + SO_2$$

Tabelul 2.26

Esterificarea alcoolilor cu acid bromhidric

Produs	*p.f.*	n_D^{20}	D_4^{20}	Randament, %	Varianta	Observații
1-Brom-etan	38°C	1,4239	1,4586	90	A	Vasul de captare se răcește cu apă cu gheață
1-Brom-propan	71°C	1,4341	1,3539	80	A	
2-Brom-propan	59°C	1,4251	1,425	80	A	Fără acid sulfuric
1-Brom-propen-(2) (bromură de alil)	70°C	1,4689	1,432	80	A	Fără acid sulfuric
1-Brom-butan	100°C	1,4398	1,2829	80	B	
2-Brom-butan	91°C	1,435	1,2556	80	A	Fără acid sulfuric
1-Brom-2-metil-propan (bromură de izobutil)	92°C	1,437	1,256	80	A	
Bromură de terț-butil	73°C	1,4283	1,2220	60	A	Fără acid sulfuric
1-Brom-pentan	129°C	1,4446	1,219	80	B	
1-Brom-hexan	154°C	1,4478	1,175	80	B	
Bromciclohexan	164°C	1,4956		65	B	Fără acid sulfuric
1-Brom-heptan	$p.f._{10}$ 59°C	1,4506	1,140	80	B	
1-Brom-octan	$p.f._{22}$ 93°C	1,4526	1,112	80	B	
1-Brom-decan	$p.f._{16}$ 118°C	1,4559	1,0683	90	B	
1-Brom-dodecan	$p.f._{16}$ 148°C	1,4581	1,0382	90	B	
1-Fenil-2-brometan	$p.f._{14}$ 98°C	1,556	1,359	70	B	
1,3-Dibrom-propan	167°C	1,5233	1,9822	80	B	
1,4-Dibrom-butan	$p.f._{12}$ 98°C	1,5175	1,8080	80	B	

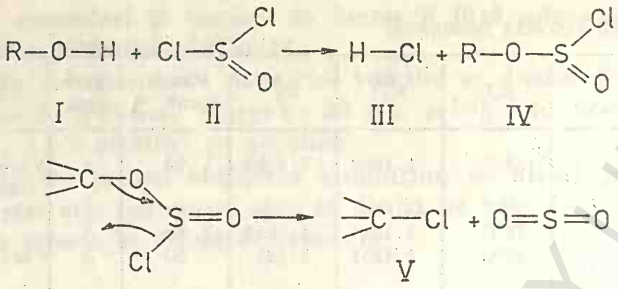
Cu toate că nu se cunoaște exact mecanismul acestor reacții, se pare că într-o fază intermediară se formează esteri [2.28] III, care apoi reacționează cu ionii de halogen de exemplu :



Halogenul atacă esterul din „spate", provocînd o inversare a configurației (inversie Walden). În mod analog reacționează și pentaclorura de fosfor.

La clorura de tionil (oxiclorură de sulf) sînt posibile două căi. În ambele cazuri se formează esterul [2.29] IV, care în prezența piridinei, sub acțiunea ionului clor, se transformă inversînd configurația (analog cu [2.28]). În absența piridinei, printr-o „substituție nucleofilă internă" (S_Ni), se transformă în produsul final păstrîndu-și configurația inițială (IV→V) :

BCU IASI CENTRALA UNIVERSITARA LIBRARY



I II III IV

[2.29]

V

Întrucît în aceste reacţii se formează totdeauna acizi halogenaţi (chiar şi cu triclorura de fosfor, contrar ecuaţiilor formulate !), reactanţii se adaugă în exces. Trebuie avut în vedere posibilitatea separării reactanţilor de produşii de reacţie (prin distilare). Oxiclorura de fosfor produce de obicei numai esterul corespunzător al acidului fosforic şi este mai rar utilizată. Din acelaşi motiv şi din pentaclorura de fosfor, un singur atom de clor poate fi folosit.

Obţinerea halogenurilor de alchil cu ajutorul clorurilor anorganice amintite, în cazul alcoolilor secundari, terţiari şi primari ramificaţi, este preferată faţă de esterificarea directă cu acizii halogenaţi. În primul caz, dacă se adaugă substanţe ce leagă acizii (piridină) şi se lucrează la temperatură joasă, apar cantităţi mici de olefine şi produşi de transpoziţie nedoriţi. În aceste condiţii este exclusă formarea acidului iodhidric, care acţionează ca reducător asupra iodurii de alchil, reducînd randamentul de transformare (vezi şi [1.20]).

Tribromura şi triiodura de fosfor se pot obţine chiar în timpul reacţiei, din fosfor roşu şi halogenul corespunzător. Această metodă este deosebit de utilă la obţinerea iodalcanilor.

Mod general de lucru pentru prepararea iodalcanilor din alcooli, iod şi fosfor roşu

Aparatul folosit în reacţie constă dintr-un balon rotund, un dispozitiv Thielepape (vezi fig. A.88) cu refrigerent cu reflux. Dispozitivul este prevăzut cu o frită pe care se pun 0,5 mol iod. În balon se adaugă 1 mol din alcoolul (absolut !)[1]) corespunzător şi 0,33 moli forfor roşu şi se încălzeşte la fierbere. Alcoolul condensat în refrigerent se întoarce în balon dizolvînd iod. Refluxul se reglează în aşa fel din robinetul dispozitivului Thielepape, ca prin iodul adăugat în mod continuu să se controleze reacţia. Căldura degajată în timpul reacţiei este suficientă pentru a menţine la fierbere conţinutul balonului. După terminarea reacţiei produsul se prelucrează în felul următor:

***Varianta A:* Dacă masa de reacţie fierbe sub 100°C, distilarea se face direct din instalaţie culegînd distilatul cu dispozitivul Thielepape. Produsul se**

[1]) Uscarea alcoolilor, vezi în anexa cu reactivi.

spală cu apă, apoi se usucă pe sulfat de magneziu și se redistilă. *Varianta B:* În cazul iodalchilderivaților superiori, amestecul de reacție răcit se diluează cu apă separă faza organică, iar cea apoasă se extrage cu eter. Faza organică se unește cu extractul eterie din faza apoasă, se purifică și se usucă pe sulfat de sodiu. Eterul se îndepărtează prin distilare, iar produsul rămas se distilă prin fracționare.

Varianta C: În general, se recomandă totuși să se facă distilarea amestecului cu vapori de apă. Distilatul se extrage cu eter, iar extractul se usucă și se distilă prin fracționare.

În scopuri semimicropreparative se renunță la dispozitivul Thielepape și se folosește doar un balon rotund prevăzut cu refrigerent de reflux.

Tabelul 2.30

Ioduri de alchil din alcooli, iod și fosfor roșu

Produs	*p.f.*	n_D^{20}	Randament, %	Prelucrarea produsului
Iodmetan	42,5°C	1,5320	80	A
Iodetan	72°C	1,5140	80	C sau A
1-Iod-propan	102°C	1,5050	80	C
2-Iod-propan	89°C	1,4996	80	A
1-Iod-butan	130°C	1,5006	80	C sau B
1-Iod-hexan	$p.f._{11}$60°C	1,4926	80	B sau C
Iodciclohexan	$p.f._{20}$82°C	1,5475	80	C sau B
2-Iod-octan	$p.f._{12}$92°C	1,4888	90	B sau C

Esterificarea directă a altor acizi anorganici se face mai rar în laborator, totuși, industrial, esterii acizilor sulfuric și azotic au rol important:

$$R{-}OH + HO{-}SO_2{-}OH \longrightarrow RO{-}SO_2{-}OH + H_2O \qquad [2.31]$$

Sărurile de sodiu ale sulfaților de alchil superiori (denumite eronat „alcoolsulfonați grași") sînt cunoscute ca agenți de spălare (detergenți).

Din etilsulfat acid, obținut din alcool, în anumite condiții de reacție, se poate obține dietileter sau etilenă (vezi D.2.4.2. și D. 3.1.4.).

Din sulfatul acid de metil, prin încălzire, se obține dimetilsulfat[1]), reactant important în reacțiile de metilare:

$$2CH_3OSO_2OH \longrightarrow (CH_3O)_2SO_2 + H_2SO_4 \qquad [2.32]$$

Esterii acidului azotic cu polioli sînt materiale explozive: trinitrat de glicerină („nitroglicerină"), dinitrat de glicol („nitroglicol"), dinitrat de diglicol, dinitrat de celuloză (colodiu) și trinitrat de celuloză (fulmicoton).

Dinitratul de celuloză este și un important material plastic (celuloid), de asemenea este material de bază în industria lacurilor („nitrolac").

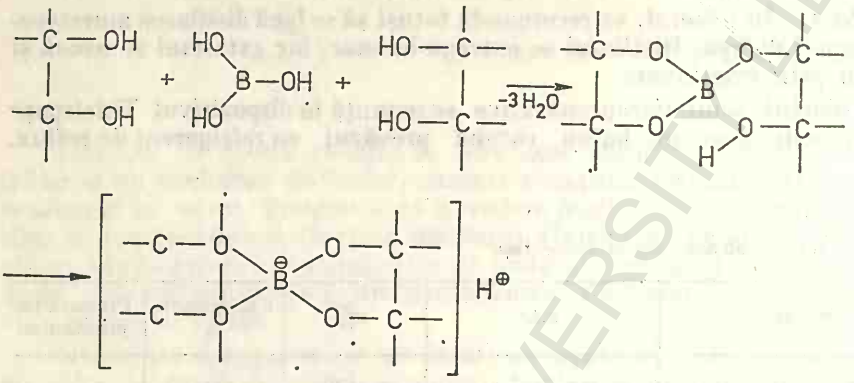
---

[1]) Un alt procedeu de obținere pornește de la dimetileter (vezi tab. 2.36) și trioxid de sulf:

$$CH_3OCH_3 + SO_3 \longrightarrow (CH_3O)_2SO_2 \qquad [2.33]$$

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Esterii acidului boric se obțin prin esterificarea directă a acidului boric sau a trioxidului de bor. Acești esteri sînt acizi Lewis și au capacitatea de a lega în plus o moleculă de alcool, formînd un complex. Soluția unui acid astfel format conduce mai bine curentul electric decît însăși acidul boric, fapt ce se folosește la identificarea poziției grupei OH (*cis* sau *trans*) în zaharuri, esterificarea grupei hidroxil fiind posibilă numai în poziția cis :



[2.34]

2.4.2. Eterificarea acidă a alcoolilor, scindarea eterilor

Procedeul de obținere a dietileterului din alcooli în prezență de acizi tari [2.22] este rar folosit în laborator, constituind adesea o reacție nedorită în alte procese. În tehnică, în schimb, este folosită pe scară largă, printre altele, pentru obținerea dietileterului din etanol, a tetrahidrofuranului din 1,4-butandiol și a dioxanului din etilenglicol. O variantă a acestui proces este eterificarea în fază gazoasă, prin contactare cu substanțe dehidratante (oxid de aluminiu, sulfat de aluminiu).

Eterificarea acidă a alcoolilor se poate face în două trepte, obținînd mai întîi, din alcool și acid sulfuric, sulfatul acid de alchil, care în treapta următoare de reacție, la temperatură mai ridicată, se transformă în eter :

$$ROH + HO—SO_2OH \longrightarrow RO—SO_2—OH + H_2O$$
$$RO—SO_2—OH + HOR \longrightarrow ROR + H_2SO_4 \qquad [2.35]$$

Derivatul alchilat al acidului sulfuric se poate obține și prin adiția acidului la olefine (vezi [4.11a]) și astfel, dialchil-eterii se pot obține direct din olefine și acid sulfuric. Din acest motiv, în toate reacțiile de adiție a apei la olefine prin cataliză acidă, apar, ca produse secundare, eteri cu importanță deosebită în tehnică (vezi tab. 2.36).

Reacția inversă a formării eterilor este scindarea, reacție ce are loc în prezența acizilor tari. Această reacție se folosește în tehnica de laborator, în scopuri analitice, pentru identificarea grupărilor alcoxil.

Tabelul 2.36
Eteri cu importanță industrială

Eteri	Utilizare
Dimetileter [1])	Agent de metilare → Dimetilsulfat
Dietileter	Solvent. În amestec cu alcool dizolvă colodiul ; solvent pentru laborator, narcotic etc.
Dizopropileter [2])	Carburant antidetonant Solvent
Tetrahidrofuran	Solvent → Butadienă → 1,4-Diclor-butan (vezi [2.37])
Dioxan	Solvent

[1]) Rezultă ca produs secundar la sinteza metanolului din oxid de carbon.
[2]) Rezultă ca produs secundar la sinteza izopropanolului din propilenă și acid sulfuric (vezi tab. 4.18).

Scindarea eterilor alifatici se face cel mai bine cu acid iodhidric (acidul iodhidric are reactivitate mare ; produșii alchil-iodurați se separă mai ușor din amestec decît derivații bromurați și au reactivitate mai mare decît aceștia). Și eterii aromatici se pot scinda cu acid iodhidric, dar apar reacții auxiliare (de exemplu, iodurarea nucleului aromatic). Eterii aromatici de tip difenil-eter nu se pot scinda cu acid iodhidric, identificarea lor se face prin reacțiile de substituție la nucleul aromatic (clorsulfonarea, vezi D.5.1.4.).

Acidul iodhidric (material scump) se poate înlocui în aceste reacții cu acid bromhidric 48% și acid acetic glacial, raportul de amestec fiind 1 : 1. Bromurile de alchil inferioare sînt volatile, motiv pentru care acest procedeu se poate aplica numai la eterii superiori și la fenileteri cu rest alchilic mic, la care nu se cere identificarea părții alchilice.

Scindarea eterilor (Mod general de lucru pentru analiza calitativă)

Varianta A: Esterii alifatici simetrici [1]) se fierb în acid iodhidric (volum de 5 ori mai mare decît eterul) timp de 3—4 ore într-un vas cu refrigerent cu reflux. După terminarea reacției se diluează de 4 ori cu apă și se distilă cu vapori de apă, pentru separarea derivatului iodurat. Faza organică se extrage cu puțin eter, se usucă și se identifică iodura de alchil sub forma sării S-alchil-izotiouroniu (vezi D.2.5.5.5.).

Varianta B: Se fierbe la refluxare timp de o oră 0,5 g dintr-un eter al fenolului împreună cu 5 ml amestec 1 : 1 acid acetic glacial și acid bromhidric 48%. După aceasta, amestecul se diluează cu 20 ml apă (se toarnă

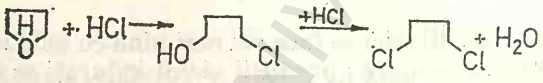
[1]) Eterii asimetrici se identifică în mod analog dacă halogenura de alchil formată se poate izola din amestec prin distilare.

într-un pahar cu 20 ml apă), se alcalinizează slab cu hidroxid de sodiu și se extrage cu eter fenol-eterul nereacționat și, eventual, dacă există, bromura de alchil. După acidulare cu acid sulfuric diluat, se extrage fenolul cu eter și se identifică printr-o reacție corespunzătoare (vezi E.2.13.).

Exemple de utilizare în scopuri preparative a reacției de scindare a eterilor

1,4-*diclor-butan* din tetrahidrofuran: FRIED, S. și KLEENE, R. D., *J. Amer. chem. Soc.*, **63** (1941), 2691; REPPE, W., *Liebigs Ann. Chem.*, **596** (1955), 90, 118.
1,4-*dibrom-butan* din tetrahidrofuran: FRIED, S. și KLEENE, R. D., *J. Amer. chem. Soc.*, **62** (1940), 3258.

În analiza cantitativă se folosește scindarea de eteri la determinarea grupei metoxil, prin dozarea titrimetrică a iodurii de metil distilate ce rezultă în urma reacției cu acid iodhidric:
În industrie, reacția de scindare se folosește la prepararea 1,4-diclor-butanului din tetrahidrofuran și acid clorhidric:



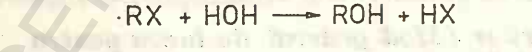
[2.37]

1,4-diclor-butan este materie primă în obținerea nylonului (vezi [2.76 b]).

2.5. Substituție nucleofilă la halogenuri, sulfați și sulfonați de alchil

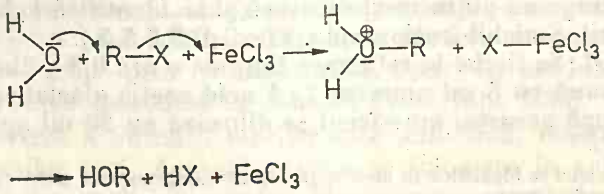
2.5.1. Hidroliza

Inversul reacției de formare este hidroliza, prin care derivații halogenați de alchil cu apă dau alcooli și acidul halogenat corespunzător.



[2.38]

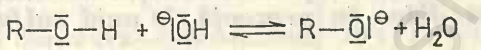
Apa are caracter nucleofil destul de slab și astfel, doar halogenurile foarte reactive se saponifică numai cu apă (vezi mai jos, obținerea alcoolului tritilic). Reacția se poate accelera prin adăugarea unor acizi Lewis, de exemplu, clorura ferică:



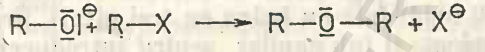
[2.39]

Saponificarea halogenurilor de alchil se poate accelera și prin prezența bazelor tari. Nucleofilicitatea, respectiv bazicitatea ionului hidroxil este cu mult mai mare decît a moleculei de apă și, în afară de aceasta, echilibrul este deplasat mult în direcția saponificării, dat fiind că reacția inversă nu este posibilă în mediu alcalin.

Derivații halogenați de alchil nu sînt solubili în apă și reacția de saponificare se produce doar la interfața de separație a fazelor. În vederea obținerii unui amestec omogen se adaugă alcool ca solvent. Prezența alcoolului, însă, generează reacții secundare, fiind în echilibru cu ionii de hidroxil (echilibrul este deplasat mult spre stînga) și se formează cantități mici de alcoolat care cu derivatul halogenat dă eter (această reacție, de multe ori, este chiar reacția principală, de exemplu, sinteza Williamson, vezi D.2.5.2.):



[2.40a]



[2.40b]

Explicați formarea eterilor în hidroliza acidă a derivaților halogenați, sulfați etc.!

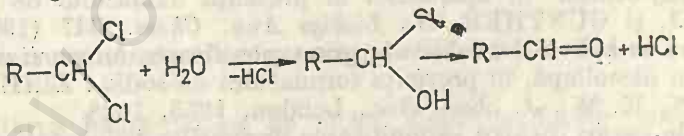
Pe lîngă reacția nedorită de formare a eterilor, bazele tari pot provoca formarea olefinelor sau acetilenelor, prin eliminarea acidului halogenat respectiv (vezi D.3).

Aceste reacții secundare se pot evita, dacă saponificarea cu apă se face în prezența oxidului de argint umed („hidroxid de argint''). Reacția are loc pe suprafața „hidroxidului de argint'' solid.

Prepararea trifenilcarbinolului (tritanol)

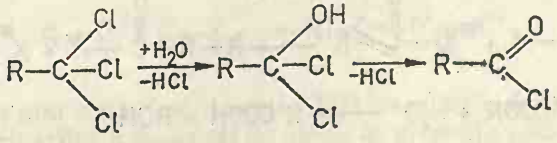
Suspensia de trifenil-clormetan în apă se fierbe 10 minute într-un balon cu refrigerent cu refluxare. După răcirea amestecului se decantează trifenilcarbinolul și se recristalizează. Randament: 95%. Temperatură de topire (p.t.): 162°C (recristalizare din tetraclorură de carbon sau etanol).

Derivații di-și trihalogenați se saponifică de asemenea în medii alcaline sau acide. La saponificarea derivaților 1,1-dihalogenați (esteri ai acizilor halogenați cu hidrați de aldehide), se formează aldehide:



[2.41]

Trihalogenurile prin saponificare dau acizi carboxilici. În cazul compușilor triclormetil aromatici, reacția se poate opri la faza de oxiclorură:



[2.42]

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În reacțiile de saponificare a compușilor cu doi atomi de clor, nu se folosesc baze tari, datorită sensibilității aldehidei care se formează, față de alcalii (se polimerizează). Reacția se conduce în prezență de carbonat de calciu, acetat de sodiu, formiat de sodiu sau oxalat de potasiu. Clorura și bromura de benziliden tratate cu acid sulfuric se hidrolizează foarte simplu rezultînd benzaldehidă. Reacția de hidroliză este accelerată de prezența unor substituenți electronodonori în nucleu (de exemplu, grupa OH), iar grupările acceptoare de electroni reduc viteza reacției de hidroliză (de ce?). În ultimul caz temperatura de lucru trebuie să fie mai ridicată (limita superioară cca 130°C), dat fiind că aldehida formată în prezența acidului sulfuric se oxidează deja sub 90°C.

Mod general de lucru pentru reacția de hidroliză a halogenurilor de benziliden în prezență de acid sulfuric concentrat

Clorura sau bromura de benziliden se tratează cu acid sulfuric concentrat (de 8 ori mai mult acid) într-un balon cu trei gîturi, prevăzut cu agitator, refrigerent descendent și tub capilar, pentru introducere de gaz. Sub agitare continuă se adaugă acidul, se barbotează în același timp azot, iar partea superioară a refrigerentului se leagă la trompa de apă. În cazul halogenurilor de benziliden reactive, chiar la 0°C, apare o puternică degajare de acid halogenat. Derivații halogenați mai inerți se încălzesc pe baie de apă sau de glicol, la temperatura indicată în tabelul 2.43. Amestecul de reacție se colorează în brun-roșcat, în toate cazurile.

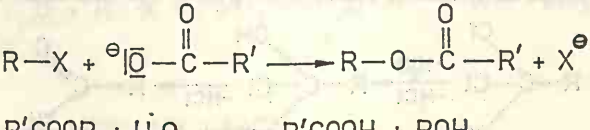
După ce s-a terminat degajarea de gaz (acidul halogenat), circa 3/4 oră, se răcește amestecul cu gheață și se extrage aldehida (de trei ori) cu eter. Extractul se neutralizează cu bicarbonat de sodiu, se spală cu apă și se usucă pe sulfat de magneziu. După evaporarea eterului se distilă în vid sau, în cazul aldehidelor superioare, se recristalizează. Din soluția de bicarbonat, prin acidulare, se poate obține acidul, care provine fie de la trihalogenură ce există de obicei ca produs secundar în halogenurile de benziliden, fie de la oxidarea aldehidei în prezența acidului sulfuric concentrat sau a aerului.

La cantități mici se lucrează la presiune atmosferică într-un Erlenmeyer deschis. Se poate renunța la agitare din cauza barbotării de gaz.

Literatură:

1. Obținerea *m-aldehidei* și *o-aldehidei ftalice* prin saponificare din bis-(dibrommetil)-benzen în apă/alcool în prezența oxalatului de potasiu: THIELE, J. și GÜNTHER, O., *Liebigs Ann. Chem.*, **347** (1906), 106.
2. Obținerea *m-hidroxi-benzaldehidei* prin saponificarea *bromurii m-acetoxi-benziliden* în alcool/apă, în prezența formiatului de sodiu: ELIEL, E. L. și NELSON, K. W., *J. chem. Soc.*, London, **1955**, 1628.

În unele cazuri, pentru saponificarea derivaților halogenați de alchil se poate recurge la următoarele reacții (vezi D.2.5.3.).



[2.44]

Tabelul 2.43

Obținerea aldehidelor prin hidroliza halogenurilor de benziliden cu acid sulfuric concentrat

Aldehida	Derivatul halogenat	Temperatura de reacție °C	Constante fizice	Randament %
Benzaldehidă	Clorură de benziliden Bromură de benziliden	0	$p.f._{13}$ 64°C n_D^{20} 1,5446	65
p-Clor-benzaldehidă	Clorură de *p*-clorbenziliden Bromură de *p*-clorbenziliden	20	$p.f._{20}$ 111°C *p.t.* 48°C (ligroină)	70
o-Clor-benzaldehidă	Clorură de *o*-clorbenziliden	20	$p.f._{10}$ 84°C n_D^{20} 1,5670	70
2,4-Diclor-benzaldehidă	Clorură de 2,4-diclor-benziliden Bromură de 2,4-diclor-benziliden	90[1] 90[1]	*p.t.* 71°C (ligroină)	80
p-Nitro-benzaldehidă	Bromură de *p*-nitrobenziliden		*p.t.* 106°C (eter/eter de petrol)[2]	85
Tereftalaldehidă	1,4-bis-(dibrommetil)-benzen	90[1]	*p.t.* 115°C (90 apă/10 CH_3OH)	80

[1]) Reacția poate să aibă loc și la 110°C și în acest caz se termină în cîteva minute.

[2]) Se poate purifica și prin distilare cu vapori de apă.

Reacția halogenurilor de alchil cu acizi are loc, de obicei, fără formarea olefinelor, datorită faptului că anionul, deși are putere nucleofilă ridicată (capacitate mare de reacție față de atomul de carbon din derivatul halogenat), bazicitatea lui relativă este totuși redusă (reactivitatea față de proton).

Asemănător cu derivații halogenați de alchil, se pot saponifica și ceilalți esteri ai acizilor anorganici.

Saponificarea clorurilor și sulfaților de alchil este un procedeu tehnic de sinteză. Clorurile se prepară fie prin clorurarea hidrocarburilor (vezi D.1.), fie prin adiția clorului sau a acidului hipocloros la dubla legătură a olefinelor (vezi D.4.). Sulfații se obțin prin adiția acidului sulfuric la olefine (vezi D. 4.). Prin această metodă se obțin pe scară largă în industrie alcool amilic, alcool alilic (vezi tabelul 1.26), etilenglicol, glicerină (vezi tabelul 4.23), etanol, izopropanol și butanoli (vezi tabelul 4.18).

2.5.2. Sinteza eterilor din alcoolați, respectiv fenolați

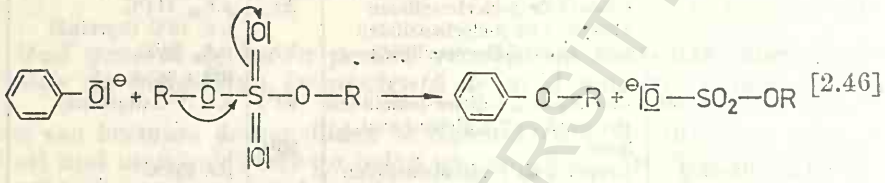
Prin tratarea halogenaților de alchil, dialchilsulfaților, esterii acizilor toluensulfonici etc. cu alcoolații sau fenolații metalelor alcaline, se obțin eteri :

$$R-\bar{O}|^{\ominus} + R'-X \longrightarrow R-O-R' + X^{\ominus} \qquad [2.45]$$

Reacția de mai sus a fost descrisă deja ca reacție secundară, ce apare la hidroliza derivaților halogenați de alchil în prezența alcoolilor ([2.40b]).

În obținerea sărurilor alcaline ale fenolilor, datorită caracterului acid al acestora, se pleacă direct de la fenoli, care se tratează cu soluție apoasă de hidroxid de sodiu sau potasiu. La alcooli, acest echilibru este mult deplasat spre stînga (vezi [2.40a]). De ce fenolii au caracter mai puternic acid decît alcoolii?

Dialchilsulfații și toluensulfonații sînt excelenți reactivi de alchilare (de ce? Vezi D.2.2.3.). La utilizarea dialchilsulfaților, în condiții obișnuite de reacție (soluție apoasă, temperatură joasă), numai o singură grupare alchilică participă la reacție:



[2.46]

Pentru reacții de metilare deosebit de eficace se dovedește dimetilsulfatul. Este foarte reactiv și ieftin în același timp, iar dacă e nevoie să se lucreze la temperaturi mai ridicate, nu sînt necesare instalații prea complicate, ca în cazul utilizării iodmetanului, de exemplu (de ce?).

La prepararea etileterilor, în mod analog, se poate folosi dietilsulfatul. Derivații bromurați și iodurați sînt preferați la prepararea eterilor superiori.

***Mod general de lucru pentru reacția de eterificare a fenolilor cu dimetilsulfat* (tab. 2.47).**

Atenție! **Dimetilsulfatul este o substanță foarte toxică! Încercările făcute pe animale dovedesc o acțiune cancerigenă. Vezi anexa cu reactivi! Se lucrează numai sub nișă! Purtarea mănușilor de protecție este obligatorie!**

Fenolul se tratează, sub agitare continuă, cu o soluție de hidroxid de potasiu 10% (pentru fiecare mol de grupare acidă, 1,25 mol KOH), într-un balon cu trei gîturi, prevăzut cu refrigerent cu reflux, termometru, agitator și pîlnie de picurare. Cînd se lucrează cu polifenoli, amestecul din balon își schimbă culoarea, datorită oxidării fenolilor în prezența aerului. În acest caz, este de preferat să se utilizeze un ventil Bunsen [1]) care izolează amestecul de acțiunea oxigenului din aer. Din pîlnia de picurare (agitînd bine soluția) se adaugă, pentru fiecare mol de grupare OH[2]), 1 mol dimetilsulfat, în așa fel încît temperatura amestecului să nu se ridice peste 40°C (răcire cu apă). Pentru reacția completă, amestecul se fierbe încă 30 minute, pe baie de apă. După răcirea soluției se separă faza organică, iar faza apoasă

[1]) Se atașează printr-un dop la refrigerent.

[2]) Grupele carboxil reacționează mai lent decît grupele hidroxil, datorită caracterului nucleofil mai redus. În felul acesta este posibilă prepararea alcoxiacizilor aromatici.

se extrage cu eter. Fazele organice unite se spală cu soluție diluată de hidroxid de sodiu, apoi cu apă, se usucă pe clorură de calciu și în final se distilă în coloană de fracționare. Produșii de reacție solizi se filtrează, se spală cu apă și se recristalizează. Soluția apoasă se acidulează, apoi se extrage cu eter, pentru a recupera fenolul nereacționat.

Tabelul 2.47

Eteri fenolici obținuți prin metilare cu dimetilsulfat

Eter	Substanța inițială	*p.f.* și *p.t.*	n_D^{20}	Randament, %	Observații
Fenilmetileter (anisol)	Fenol	*p.f.* 154°C	1,5173	85	
o-Crezil-metileter	*o*-Crezol	$p.f._{14}$ 64°C	1,5179	80	
m-Crezil-metileter	*m*-Crezol	$p.f._{14}$ 65°C	1,5130	80	
p-Crezil-metileter	*p*-Crezol	$p.f._{14}$ 65°C	1,512	80	
β-naftil-metileter (nerolin)	β-Naftol	*p.t.* 72°C (benzen)		73	
Hidrochinon-monometil-eter	Hidrochinonă	*p.t.*56 °C (eter de petrol) $p.f._{12}$ 128°C		60	nu se poate antrena cu vapori de apă decît în prezența dimetileterului
Hidrochinon-dimetileter	Hidrochinonă	*p.t.*56°C (etanol) $p.f._{20}$ 109°C		95	
Rezorcin-mono-metileter	Rezorcină	$p.f._{25}$ 144°C		50	
Rezorcin-dimetileter	Rezorcină	$p.f._{20}$ 110°C	1,5223	85	
Acid *p*-metoxi-benzoic (acid anisic)	Acid *p*-hidroxi-benzoic	*p.t.* 184°C (etanol/apă)		75	
Acid 3, 4, 5-trimetoxi-benzoic (trimetileter al acidului galic)	Acid3, 4,5-trihidroxi-benzoic (acid galic)	*p.t.* 170°C (etanol/apă)		70	
3,4-dimetoxibenzaldehidă (aldehidă veratrică)[1])	3-metoxi-4-hidroxi-benzaldehidă (vanilină[1])	$p.f._8$ 153°C *p.t.* 46°C (ligroină)		70	pentru a putea menține în soluție sarea de sodiu a vanilinei se lucrează pe baie de apă
o-Nitro-anisol	*o*-Nitrofenol	$p.f._{11}$ 133°C	1,5620	50	

[1]) Vanilina și aldehida veratrică sînt stabile față de alcalii. Aldehida veratrică este sensibilă la acțiunea oxigenului atmosferic; se păstrează în vase bine închise!

În cazurile în care se obțin fenoli parțial eterificați sau aceștia sînt produși de reacție secundari (cînd este cazul?), amestecul de reacție se alcalinizează și se extrage cu eter, mai întîi, eterul fenolic neutru. Prin acidularea soluției apoase cu acid clorhidric concentrat, precipită fenolii parțiali eterificați și se prelucrează în modul arătat mai înainte. Nu se face spălarea extractului eteric cu hidroxid de sodiu (de ce?).

În semimicropreparație se amestecă partenerii de reacție într-un balon cu fund rotund, astupat cu un dop, apoi se încălzește conținutul pe baie de apă cu refrigerent cu reflux, așa cum a fost descris mai înainte. Nu este nevoie de controlul temperaturii în amestecul de reacție.

Mod general de lucru pentru eterificarea alcoolilor și fenolilor cu halogenuri de alchil, toluensulfonat sau dimetilsulfat (sinteza Williamson) **(tabelul 2.48).**

Atenție! **Dimetilsulfatul este foarte otrăvitor! Vezi pag. 218**

Pentru sinteza eterilor alifatici se prepară, mai întîi, într-un balon cu trei gîturi, cu refrigerent și agitator, soluția de alcoolat din 0,25 echivalenți gram sodiu și 1,3 mol alcool [1]). La aceasta se adaugă apoi 0,2 mol dintr-una din substanțele: bromură de alchil, *p*-toluensulfonat sau 0,14 mol dimetilsulfat [2]). În cazul derivaților bromurați mai puțin reactivi, se mai adaugă un vîrf de spatulă de iodură de potasiu (anhidră) și amestecul se încălzește în balonul prevăzut cu tub de uscare și refrigerent cu reflux [3]), agitîndu-se, timp de 5 ore.

Pentru prepararea eterilor fenolici, se procedează la fel, preparînd mai întîi soluția de etilat de sodiu din 0,25 echivalenți gram sodiu și 300 ml etanol absolut [1]) în care, apoi, se introduce fenolul dizolvat în foarte puțin alcool etilic. După adăugarea agentului de alchilare, se procedează ca mai sus. Fenolatul reacționează de obicei mai lesne cu agentul de alchilare, decît alcoolul, datorită caracterului mai nucleofil.

Prelucrarea produșilor

Varianta A: Amestecul de reacție, după răcire, se diluează de circa 5 ori cu apă, se separă eterul, se spală din nou cu apă, se usucă cu clorură de calciu și, în final, se distilă.

Varianta B: Din amestec se îndepărtează mai întîi alcoolul, prin distilare fracționată pe coloană Vigreux — 20 cm, reziduul de distilare răcit se toarnă într-un vas ce conține 100 cm^3 soluție de hidroxid de sodiu 5%, se extrage faza organică cu dietileter, se spală cu apă, se usucă cu clorură de calciu, se îndepărtează solventul prin distilare și apoi produsul se fracționează, se recristalizează.

Acidulînd soluția, prin extracție cu eter se poate recupera fenolul nereacționat.

Varianta C: Produsul de reacție se distilă direct, agitînd soluția, pînă ce se atinge temperatura de fierbere a alcoolului folosit la reacție. Distilatul, ce constă din eter în alcool, se fracționează pe o coloană Vigreux — 30 cm, separînd fracțiuni destul de apropiate și controlînd indicele de refracție. Fracțiunile care conțin eterul se unesc și se redistilă în prezența a 5% sodiu, pînă ce se atinge indicele de refracție dorit.

---

[1]) Prepararea, vezi în anexa de reactivi. În cazul alcoolilor inferiori ($C_1 - C_3$) se poate lua o cantitate triplă, pentru a obține un amestec mai ușor omogenizabil.

[2]) În condițiile de reacție date, vor reacționa ambele grupe metil din dimetilsulfat.

[3]) Dacă se lucrează cu agenți de alchilare foarte volatili, se folosește un refrigerent cu reflux intens.

În scopuri semimicropreparative se folosesc combinații ai căror produși se pot prelucra după varianta A sau B. La agitare se poate renunța. În final, se distilă pe coloană de 10 cm.

Tabelul 2.48

Eteri obținuți prin sinteza Williamson

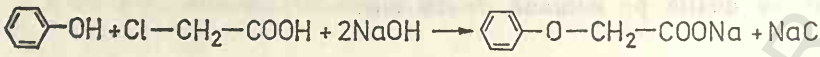
Produs final	*p.f.* ; *p.t.* ; n_D^{20}	Substanța inițială	p.f.	Agentul de alchilare	Varianta	Randament %
n-butil-metileter	*p.f.*71°C 1,3736	*n*-butanol	117°C 1,3993	CH_3-I, $-OTs$[1])	C	80
		metanol		Dimetilsulfat		
				$n\text{-}C_4H_9-Br$, $-OTs$	A	80
n-butil-etileter	*p.f.*92°C 1,3818	*n*-butanol	117°C 1,3993	C_2H_5-Br, $-Ts$	C	80
		etanol		$n\text{-}C_4H_9-Br$, $-OTs$	A	80
n-amilmetileter[2])	*p.f.* 99°C 1,3873	*n*-pentanol	138°C 1,4099	CH_3-I, $-OTs$ Dimetilsulfat	C	80
n-hexilmetileter[2])	*p.f.*126°C 1,3972	*n*-hexanol	156°C 1,4179	CH_3-I, $-OTs$ Dimetilsulfat	C	80
n-hexiletileter[2])	*p.f.* 142°C 1,4008	*n*-hexanol	156°C 1,4179	C_2H_5-Br, $-OTs$	C	80
etoxi-benzen (fenetol)	$p.f._{12}$ 57°C 1,5080	fenol		C_2H_5-Br, $-I$, $-OTs$	B	80
n-propoxi-benzen	$p.f._{12}$ 81°C 1,5014	fenol		$n\text{-}C_3H_7-Br$, $-I$, $-OTs$	B	80
n-butoxibenzen	$p.f._{?}$87°C 1,5049	fenol		$n\text{-}C_4H_9-Br$, $-OTs$	B	80
fenil-benzileter	*p.t.*40°C (etanol)	fenol		clorură de benzil	B	80
p-nitrofenetol	*p.t.* 60°C (etanol/apă)	*p*-nirofenol		C_2H_5-Br, $-I$, $-OTs$	B	60

[1]) R—OTs : *p*-toluensulfonat de alchil.
[2]) Produs obținut din procesul invers după varianta A.

Exemple pentru o variantă a sintezei Williamson, în care etapa de etilat de sodiu lipsește (reacția are loc în prezență de carbonat de potasiu și acetonă), se găsesc în: ALLEN, C.F.H și GATES jr., J.W., „Org. Syntheses", Coll., vol. III (1955), 140 (prepararea eterilor de alchil o-nitrofenolici).

Prin eterificare se poate „bloca" (proteja) gruparea hidroxil în cazul cînd nu trebuie să participe la reacție. În cazul oxidărilor, de exemplu, gruparea OH se eterifică, iar după terminarea reacției se scindează eterul, punînd în libertate gruparea OH. Deosebit de utilă este și protejarea grupărilor primare de hidroxil cu trifenilclormetan, care reacționează foarte ușor cu alcooli primari în soluție de piridină. Trifenilmetileterii hidrolizează ușor în mediu acid chiar la temperaturi coborîte. Această reacție, ce se mai numește și tritilare (trifenilclormetanul se mai numește și clorură de tritil), este des folosită în chimia zaharurilor.

Eterificarea cu dimetilsulfat și în special cu acid cloracetic este reacție importantă pentru identificarea fenolilor :



[2.49]

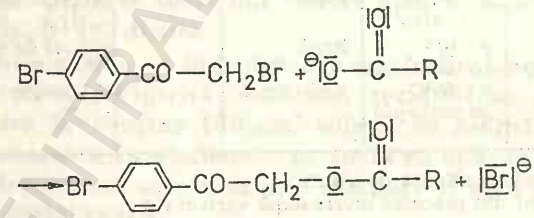
Prin această metodă, din derivații cloruraţi ai fenolilor, se obțin acizii 2,4-diclor- și 2,4,5--triclorfenoxiacetici, substanțe folosite ca pesticide.

După principiul sintezei Williamson se obțin pe scară industrială eterii celulozei din derivaţi alchilcloruraţi și alcaliceluloze. Derivaţii metil- și carboxi-metilcelulozici sînt solubili în apă și se folosesc la prepararea adevizilor, detergenților, a materialelor auxiliare în industria textilă. Derivații insolubili în apă, ca etil- și benzilceluloza, sînt materii prime pentru industria lacurilor, adezivilor și materialelor plastice.

Printr-o reacție intramoleculară de tip Williamson se obțin epoxizi pornind de la clorhidrine (vezi D.4.1.5.).

2.5.3. Sinteza esterilor acizilor carboxilici

Derivații alchilhalogenați, esterii acidului sulfuric și ai acizilor alchilsulfonici reacționează cu anionii acizilor carboxilici, analog cu reacția anionilor alcoolici sau fenolici. În urma reacției are loc formarea unei legături eterice care, fiind în vecinătatea unei grupe carbonilice, duce la esteri carboxilici. Privind mecanismul reacției, acesta se deosebește de cel al unei reacții normale de esterificare (cataliză acidă) a acidului organic cu un alcool (vezi și D.7.1.5.1.) [1]. Această reacție are importanță, înainte de toate, în identificarea grupării carboxilice. În acest scop, se folosesc de obicei bromură de fenacil *para* substituit și bromură de *p*-nitrobenzil, întrucît la acești compuși halogenul este foarte mobil, iar esterii rezultați se pot separa ușor prin cristalizare :



[2.50]

Pentru a evita saponificarea derivaţilor halogenaţi amintiți, reacția de mai sus se conduce în mediu slab acid (soluție apoasă) sau în soluție de acetonă-trietilamină. Trietilamina leagă acidul halogenat rezultat, fără să producă saponificarea derivatului halogenat.

Prepararea esterilor fenacilici și p-nitrobenzilici (Mod general de lucru pentru analiza calitativă)

Varianta A: **pentru acizi puri**

1 mmol trietilamină se dizolvă în 2 ml acetonă uscată [2], se neutralizează cu acidul dorit și se adaugă o soluție de 0,5 mmol bromură de fenacil (bromură

[1]) Atomul de oxigen din legătura -O- a esterului, în acest caz, provine de la anionul carboxilic.

[2]) Anexa cu reactivi.

de fenacil, bromură de p-brom-fenacil, bromură de p-fenil-fenacil) în 3 ml acetonă uscată. După puțin timp se separă sub formă de precipitat bromura de trietilamoniu. După cca 3 ore de stat la temperatura camerei, amestecul se diluează cu 10 ml apă, se filtrează esterul precipitat și în final se spală bine cu apă. Se recristalizează din soluție diluată de alcool.

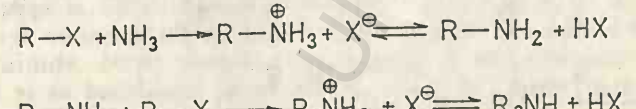
Esterii derivați de la p-nitrobenzil se obțin în mod analog, cu deosebirea că, datorită reactivității mai reduse a clorurii de p-nitrobenzil, se mai adaugă în mediul de reacție 10 mg iodură de sodiu și se încălzește timp de 2 ore (refrigerent cu reflux). În aceste reacții, în loc de acetonă, se pot folosi alcooli, drept solvenți.

Varianta B: pentru acizi în medii apoase

2 ml soluție slab acidă cu un conținut aproximativ de 0,1 g acid carboxilic se tratează cu 2 ml soluție conținînd 0,2 g bromură de fenacil în alcool și se încălzește la reflux (acizii monocarboxilici 1 oră, acizii dicarboxilici 2 ore, acizii tricarboxilici 3 ore). Adesea, în timpul fierberii soluției, se formează cristale care se redizolvă prin adăugarea unei cantități mici de alcool. După terminarea reacției, amestecul se lasă să se răcească, apoi se filtrează și se recristalizează produsul.

2.5.4. Alchilarea amoniacului și a aminelor

Derivații alchilhalogenați și sulfații reacționează lesne cu amoniacul:



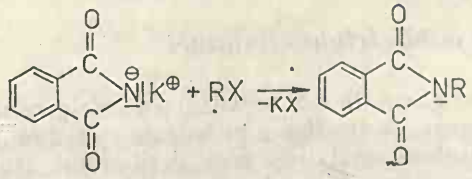
[2.51]

Amina primară care rezultă în prima treaptă este foarte bazică și poate reacționa ușor cu o nouă moleculă de halogenură, dînd amine secundare, terțiare și derivați cuaternari de amoniu.

Formulați aceste reacții!

Dacă reacția are loc în prezența unui exces de amoniac sau adaos de săruri de amoniu (carbonat, clorură), se mărește randamentul reacției în amine primare.

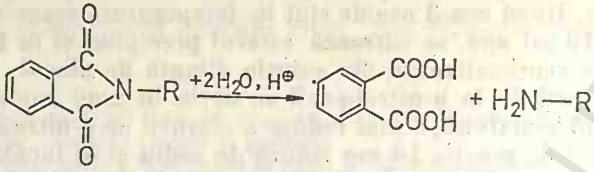
Prepararea aminelor primare și secundare pure se face, de multe ori, prin căi indirecte, pentru a evita formarea produșilor alchilați superiori. În toate aceste cazuri se folosește un derivat al amoniacului, în care atomii de hidrogen, cu excepția unuia, sînt blocați reversibil, și derivatul alchilhalogenat corespunzător. Grupările de blocare se îndepărtează după ce alchilarea a avut loc. În scopul blocării hidrogenilor de la amoniac, se folosește foarte des ftalimida (sinteza Gabriel)[1]:



[2.52]

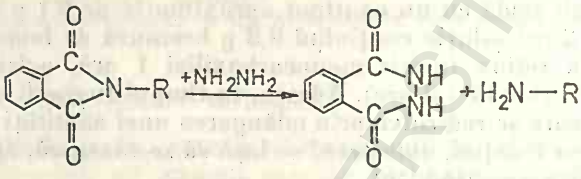
[1]) Grupa amino de la ftalimidă, respectiv de la sulfonamidă, datorită caracterului electrofil al grupelor carbonil, nu este suficient de bazică pentru a reacționa cu derivații alchilhalogenați. Dimpotrivă, această grupare va avea un caracter acid și cu alcalii formează săruri.

N-alchilftalimida formată hidrolizează și rezultă acid ftalic și amină primară :



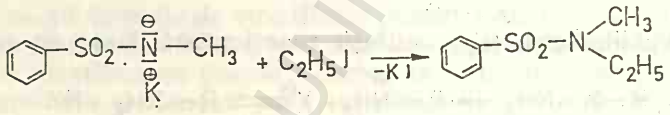
[2.53]

Hidroliza are loc numai la temperaturi și presiuni ridicate, motiv pentru care se preferă hidroazinoliza :

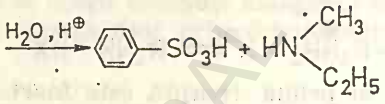


[2.54]

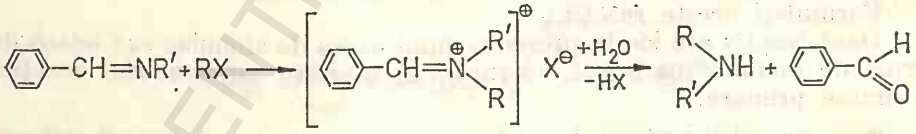
Sinteza aminelor secundare cu resturi alchilice diferite se poate face prin tratarea derivaților alchilhalogenați cu sulfonamidele aminelor primare[1] :



[2.55]



Azometinele[2] se pot folosi de asemenea :



[2.56]

Reacția urotropinei cu derivații halogenați furnizează de asemenea săruri cuaternare, care în soluții acide diluate hidrolizează, spre a da amine primare (reacția Delepine). Scrieți aceste reacții !

Prepararea etildiciclohexilaminei

Într-un balon cu trei gîturi de 1 l, prevăzut cu refrigerent cu reflux, agitator și pîlnie de picurare, se încălzesc pe baie de apă, 2 mol *N*,*N*-diciclohexilamină, adăugînd în timp de 2 ore 2 mol dietil-sulfat. După aceasta, se mai agită la aceeași temperatură timp de 15 ore. Lăsînd să se răcească, se tra-

[1]) vezi nota 1 de la pagina (223).

[2]) Despre prepararea și reacția de hidroliză a azometinelor și a urotropinei, vezi D.7.1.1.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

tează cu 2,5 mol hidroxid de potasiu, sub formă de soluție 50%. Amina formată se precipită, iar faza apoasă se extrage de 4 ori cu eter. Amina separată și extractele se unesc, se usucă peste noapte pe hidroxid de potasiu, se evaporă eterul și amina rămasă se distilă fracționat într-o coloană Vigreux — 30 cm. Temperatura de fierbere este 137°C, iar randamentul cca 94%. Puritatea produsului se controlează prin analiză gazeromatografică.

Etildiciclohexilamina este o amină terțiară cu atomul de azot din moleculă puternic ecranat, datorită grupărilor ciclohexil foarte voluminoase. Etildiciclohexilamina este un produs important pentru fabricarea olefinelor (vezi D.3.1.5.).

Derivații α-halogenați ai acizilor carboxilici dau reacții analoage cu alchilhalogenații. Produșii de reacție sînt α-amino-acizi. În cazul acizilor grași superiori se folosesc cu precădere α-bromderivații, dat fiind că clorderivații corespunzători reacționează foarte lent.

Mod general de lucru pentru prepararea α-aminoacizilor din acizi grași α-halogenați

Într-un balon cu fund rotund, prevăzut cu refrigerent cu reflux, se încălzese la 55°C 8 mol carbonat de amoniu în 140 ml apă, după care, prin agitare, se răcește la 40°C. Ajuns la această temperatură, se adaugă 6 mol soluție apoasă concentrată de hidroxid de amoniu și amestecul se lasă în repaus 30 minute. După aceasta, i se adaugă 1 mol din acidul carboxilic α-halogenat și se încălzește la 40—50°C, timp de 24 ore, pentru compuși bromurați, și 4 ore pentru derivații clorurați.

Tabelul 2.57
α-Aminoacizi din acizi grași α-halogenați

Produs final	Substanța	*p.t.*	Randament, %
acid-α-aminoacetic (glicină)	$ClCH_2COOH$	232°C	70
acid α-aminopropionic (alanină)	$CH_3CHBrCOOH$	295°C	0
acid α-aminobutiric	$CH_3CH_2CHBrCOOH$	se descompune	60
acid α-aminovalerianic (norvalină)	$CH_3(CH_2)_2CHBrCOOH$	303°C (tub închis)	60
acid α-aminoizocapronic (leucină)	$(CH_3)_2CHCH_2CHBrCOOH$	292°C (tub închis)	50
acid α-aminocapronic (norleucină)	$CH_3(CH_2)_3CHBrCOOH$	275°C	65

Amoniacul și dioxidul de carbon se îndepărtează prin încălzirea la flacără deschisă a amestecului într-un creuzet de porțelan, iar soluția se concentrează pînă ce temperatura amestecului atinge 110°C. După aceasta, se răcește la 60°C și se diluează cu 3 l metanol. Se lasă în repaus, la rece, peste noapte, se filtrează și se spală cu metanol.

Aminele terțiare, sub acțiunea reactivilor de alchilare, se transformă în săruri cuaternare de amoniu, reacție ce servește la identificarea lor.

Cuaternizarea aminelor terțiare (Mod general de lucru pentru analiza calitativă)

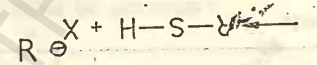
0,5 g amină terțiară și 1 g agent de cuaternizare (iodură de metil, p-toluensulfonat de metil etc.) se dizolvă separat, într-o cantitate (volum) dublă de nitrometan, acetonitril sau alcool. (Solvenții se pretează pentru cuaternizare în ordinea indicată). Se unesc cele două soluții, se lasă în repaus cca 1 oră, după care, timp de 30 minute, se încălzește amestecul pe baie de apă. Dacă sarea cuaternară nu a precipitat, se face o evaporare în vid a soluției, iar produsul se recristalizează din ester acetic sau alcool uscat.

Sărurile cuaternare de amoniu cu rest alchilic superior (C_{12} pînă la C_{18}) sînt substanțe tensioactive și bactericide, des folosite în industria textilă, ca dezinfectanți sau ca agenți de flotare.

Aminele alifatice primare, secundare și terțiare se obțin industrial prin reacția amoniacului cu alcooli, eliminînd apă. Reacția este catalizată de oxidul de aluminiu. Amestecurile rezultate se separă prin distilare. Aminele alifatice au largă utilizare ca produse intermediare.

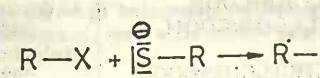
2.5.5. Alchilarea compușilor cu sulf

Analog cu reacția de hidroliză, derivații alchilhalogenați, -sulfați, -sulfonați, în prezența sulfurii acide de sodiu, se transformă în mercaptani (tioli):



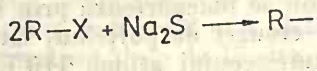
[2.58]

Ca produși secundari apar tioeteri simetrici, datorită existenței ionului mercaptid în mediu bazic, care poate reacționa cu o moleculă de alchilhalogenură încă nedescompusă:



[2.59]

Această reacție poate să devină reacția principală, dacă se amestecă 2 mol derivat halogenat cu 1 mol sulfură de sodiu:



[2.60]

Prin analogie cu sinteza Williamson, mercaptidele pot reacționa cu derivații halogenați. În felul acesta se obțin și tioeteri asimetrici.

Mod general de lucru pentru prepararea tioeterilor simetrici (tab. 2.61)

Atenție! Majoritatea mercaptanilor și cîțiva tioeteri au miros foarte neplăcut și, chiar la diluții mari, greu suportabil ! Se lucrează în nișă !

Într-un balon cu trei gîturi, cu refrigerent cu reflux (răcire intensă), pîlnie de picurare și agitator, se amestecă pînă la dizolvare, 1,2 mol sulfură de sodiu ($Na_2S.9H_2O$) cu 250 ml apă și 100 ml metanol. Peste această, se adaugă 2 mol bromură de alchil și se fierbe timp de 5 ore, agitînd puternic soluția. Stratul de eter se îndepărtează după răcire, iar faza apoasă se extrage încă o dată cu eter. Fazele organice se unesc, se spală bine cu soluție de hidroxid de sodiu 10% și apoi cu apă. După uscare (clorură de calciu), amestecul se distilă, iar dacă produsul este solid se filtrează și se recristalizează.

La semimicrocantități, se poate renunța la agitare.

Tabelul 2.61

Obținerea tioeterilor prin alchilarea sulfurii de sodiu

Produs final	Agent de alchilare	Constante fizice		Randament, %
Dietilsulfură	bromură de etil	*p.f.* 91°C	n_D^{20} 1,4423	65
Di-*n*-propilsulfură	bromură de *n*-propil	*p.f.* 142°C	n_D^{20} 1,4473	70
Di-*n*-butilsulfură	bromură de *n*-butil	$p.f._{10}$ 75°C	n_D^{20} 1,4529	70
Dibenzilsulfură	bromură de benzil	*p.t.* 49°C	(metanol)	85

Asemănător cu aminele terțiare, sulfurile și fosfinele reacționează cu derivați alchilhalogenați și rezultă săruri terțiare sau cuaternare și sulfoniu, respectiv fosfoniu :

$$R_2S + R'X \longrightarrow [R_2\overset{\oplus}{S}-R']\,X^{\ominus}$$
$$R_3P + R'X \longrightarrow [R_3\overset{\oplus}{P}-R']\,X^{\ominus} \qquad [2.62]$$

Sinteza tioeterilor prin alchilarea sulfurii de sodiu :

2,2'-*dihidroxidietilsulfură* (tiodiglicol) din 2-cloretanol (etilenclorhidrină) : FABER, E. M. și MILLER, G. E., „Org. Syntheses", Coll. vol. II (1943), 576.

Mod general de lucru pentru prepararea sării de alchiltrifenilfosfoniu (tab. 2-63)

0,1 mol trifenilfosfină se amestecă cu o soluție bine răcită de 0,1 mol halogenură în 150 ml benzen și se încălzește în autoclavă, la 130°C, timp de 20 ore. Precipitatul se filtrează și se spală în benzen fierbinte

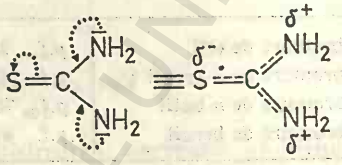
La cantități mai mici se folosește un tub Carius; pentru derivații alchilhalogenați care fierb peste 80°C se poate folosi o soluție de fosfină în toluen și încălzirea durează 48 ore.

Tabelul 2.63

Săruri de alchiltrifenilfosfoniu

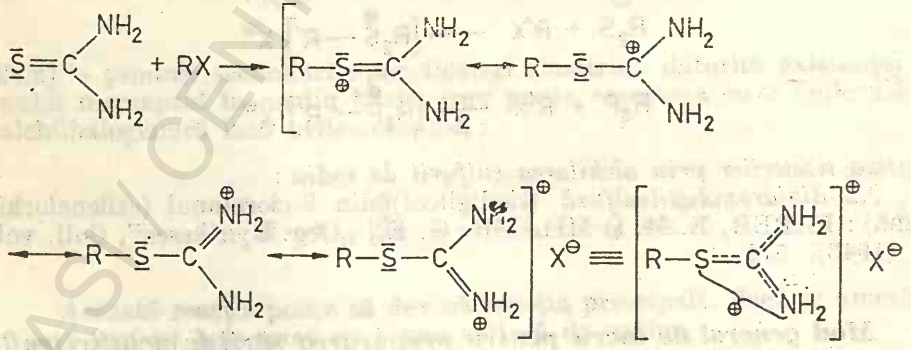
Produs final	Halogenură de alchil	p.t.	Randament, %
Bromură de metiltrifenilfosfoniu	bromură de metil	228°C	90
Iodură de metiltrifenilfosfoniu	iodură de metil	185°C	90
Bromură de etiltrifenilfosfoniu	bromură de etil	209°C	90
Bromură de izopropiltrifenilfosfoniu	bromură de izopropil	238°C	80
Bromură de *n*-butiltrifenilfosfoniu	bromură de *n*-butil	243°C	80
Bromură de benziltrifenilfosfoniu	bromură de benzil	280°C	80

În molecula de tiouree, atomul de sulf are de asemenea capacitate nucleofilă ridicată, datorită celor doi atomi de azot care măresc densitatea electronică a sulfului:



[2.64]

Din reacția cu derivații de alchil halogenați rezultă săruri terțiare de tiuroniu:



[2.65]

Aceste săruri se folosesc la identificarea derivaților halogenați de alchil. De regulă, se urmărește obținerea picraților, bine cristalizați și tipici.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Prepararea picraților de S-alchiltiuroniu[1]) (Mod general de lucru pentru analiza calitativă)

0,2 g de halogenură de alchil se adaugă într-o soluție cu 0,2 g tiouree în 0,6 ml apă și 0,4 ml etanol. Amestecul se încălzește pe baie de apă pînă la dispariția stratului de halogenură de alchil. După aceasta, se continuă încălzirea încă 15 minute, apoi se adaugă 40 ml soluție fierbinte de acid picric 1%. Soluția răcită se filtrează, cristalele separate se spală cu apă și se recristalizează din alcool.

Determinarea greutății echivalente a picraților de alchiltiuroniu

0,3—0,35 g picrat de alchiltiuroniu se cîntărește exact, se dizolvă în 25—50 ml acid acetic glacial și se titrează cu o soluție de 0,1 N acid percloric în acid acetic glacial [2]) în prezența indicatorului „cristal violet".

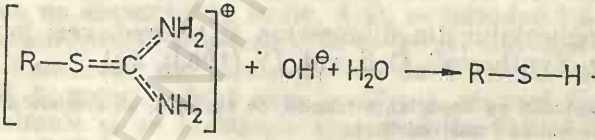
Calcul:

$$\text{Greutate echivalentă (picrat)} = \frac{\text{Subst. cîntărită (g)} \cdot 100}{\text{ml } HClO_4 \cdot \text{Normalitate}}$$

$$\text{Greutate echivalentă (alcool)} = \text{Greutate echivalentă (picrat)} - 288{,}2$$

Clorura de *S*-benziltiuroniu formează cu acizii sulfonici și mulți acizi carboxilici, săruri ale acestora greu solubile, bine cristalizate, reacție ce servește la identificare.

Sărurile de *S*-alchiltiuroniu se saponifică în mediu alcalin, ducînd la formarea mercaptanilor:



[2.66]

Mod general de lucru pentru prepararea mercaptanilor[3]) din săruri de S-alchiltiuroniu (tab. 2.67)

Atenție! **Datorită mirosului extrem de neplăcut al mercaptanilor, lucrările se efectuează strict sub nișă, iar la manipularea și spălarea vaselor se folosesc mănuși de cauciuc pentru protecție. Vasele folosite se clătesc cu acid azotic concentrat sau permanganat de potasiu, care oxidează mercaptanii și face să dispară mirosul.**

[1]) Sărurile de *S*-alchiltiuroniu se cunosc și ca săruri *S*-alchiltiouree.

[2]) Vezi anexa cu reactivi.

[3]) În special la mercaptanii superiori, nu se poate evita formarea disulfurii. La distilare aceasta rămîne în blaz.

Tabelul 2.67
Mercaptani obținuți din săruri de *S*-alchiltiuroniu

Produs final	Constante fizice		Randament, %
n-butilmercaptan	*p.f.* 98°C	n_D^{25} 1,4401	90
izobutilmercaptan	*p.f.* 88°C	n_D^{25} 1,4358	55
2-mercapto-butan	*p.f.* 85°C	n_D^{25} 1,4338	60
n-hexilmercaptan	*p.f.* 151°C	n_D^{25} 1,4473	70
n-dodecilmercaptan	$p.f._{20}$ 154°C	n_D^{20} 1,4575	70
benzilmercaptan	$p.f._{10}$ 73°C	n_D^{20} 1,5730	70
1-mercapto-2-fenil-etan (β-fenetil-mercaptan)	$p.f._{23}$ 105°C	n_D^{18} 1,5642	70
1,3-dimercapto-propan	$p.f._{12}$ 57°C	n_D^{20} 1,5403	70
1,6-dimercapto-hexan	$p.f._{15}$ 119°C		60

Într-un balon cu fund rotund se amestecă 1,1 mol tiouree cu 50 ml etanol 95%, conținînd 1 mol bromură, respectiv clorură de alchil sau 0,5 mol dialchilsulfat și se încălzește timp de 6 ore la reflux. Dacă se urmărește obținerea dimercaptoalcanilor, cantitatea de tiouree și alcool adăugată va fi dublă. La răcirea soluției cristalizează sarea de alchiltiuroniu [1]). Se filtrează și, fără o purificare suplimentară, se trece la reacția de saponificare. În acest scop, într-un balon cu două gîturi, 1 mol sare de tiuroniu (în cazul sulfatului de tiuroniu numai 0,5 mol) se amestecă cu 600 ml hidroxid de sodiu 5 *N* și se încălzește conținutul balonului timp de 2 ore, barbotînd azot (este necesar și un refrigerent cu reflux). Pentru a evita poluarea, azotul cu conținut de mercaptan se trece printr-un vas cu soluție de permanganat de potasiu. Amestecul de reacție răcit se acidulează cu acid clorhidric 2 *N* se separă stratul cu mercaptan, se usucă apoi pe sulfat de magneziu și se fracționează pe o coloană Vigreux. Distilarea în vid se face în prezență de azot [2]).

Cu semimicrocantități se procedează la fel.

Prepararea ditioglicolului din dibrometan și tiouree, vezi în: SPEZIALE, A. J., „Org. Syntheses", Coll. vol. IV (1963), 401.

Cîțiva derivați mercaptanici au importanță tehnică, de exemplu, ca acceleratori de vulcanizare, adaos pentru prevenirea îmbătrînirii etc.

Acidul tioglicolic, obținut din sarea sodică a acidului cloracetic și bisulfură de sodiu sau tiosulfat de sodiu, se folosește cu succes în diverse domenii.

Dodecilmercaptanii (obținuți din clorură de dodecil și bisulfură de sodiu) se folosesc ca regulatori în reacția de polimerizare a butadienei.

2.5.6. Sinteza halogenurilor de alchil prin reacția Finkelstejn

Atomii de halogen din derivații alchilhalogenați pot fi substituiți cu alți atomi de halogen (reacția Finkelstejn):

$$R—X + X'^{\ominus} \longrightarrow R—X' + X^{\ominus} \qquad [2.68]$$

[1]) Dacă nu apare cristalizarea, se trece direct la saponificare.

[2]) Vezi A.2.3.2.2.

Această reacţie, în condiţii normale (de exemplu, folosind ca solvent acetonă), decurge bimolecular. Halogenul cu capacitate nucleofilă mai redusă este înlocuit de unul cu capacitate nucleofilă mai mare (vezi D.2.2.4.).

Reacţia Finkelstejn este desfolosită în prepararea iodurilor de alchil primare din clorurile sau bromurile corespunzătoare, întrucît de obicei iodurile nu se pot obţine direct din alcoolii respectivi şi acidul iodhidric (de ce?). În cazul halogenurilor secundare şi terţiare reacţia aceasta nu are loc. Încercaţi să explicaţi acest fapt!

Fluorul poate fi introdus în moleculă pe această cale, dacă reacţia are loc în solvenţi aprotici dipolari (vezi D.2.2.4.). Cel mai bine se lucrează cu ioduri sau cu tosilaţi. Chiar dacă reacţia se deplasează spre un mecanism S_N1, prin adaos de acizi Lewis, fluorul poate dislocui ceilalţi halogeni în derivaţii halogenaţi (vezi [2.70]).

Reacţia de înlocuire a restului tosilat cu brom (cu bromură de litiu în acetonă, bromură de sodiu în dimetilsulfoxid sau bromură de calciu în alcool) şi iod (cu iodură de potasiu în acetonă) are importanţă deosebită în prepararea acelor halogenuri de alchil, care în mediu acid sînt susceptibile de transpoziţii (vezi D.2.4.1.). Prepararea *bromurilor de alchil secundare* din tosilaţi şi bromură de sodiu în dimetilsulfoxid, vezi în: CASON, J. şi CORREIA, J. S., *J. org. Chem.*, 26 (1961), 3645.

Mod general de lucru pentru prepararea fluorurilor de alchil din tosilaţi de alchil (tab 2.69)

Atenţie! **Fluorurile de alchil sînt otrăvuri puternice** [1])
Se lucrează sub nişă!

Într-o instalaţie de distilare, cu termometru care ajunge pînă în lichid (balon cu un dispozitiv ca în fig. A.4), se introduc 1,5 mol fluorură de potasiu fin pulverizată şi uscată şi de 8—10 ori mai mult (în greutate) dietilenglicol. Amestecul se încălzeşte la 50°C pentru dizolvarea completă a fluorurii de potasiu, după care se adaugă un mol din esterul acidului p-toluensulfonic şi se încălzeşte amestecul la 110—120°C, timp de 1 oră. În acest fel, fluorurile de alchil inferioare (pînă la cca. C_5) se vor îndepărta parţial prin distilare. Restul se încălzeşte pînă la 200°C. În cazul fluorurilor de alchil cu lanţ mai mare de C_8, în final, se face distilare în vacuum.

Industrial, derivaţii alchilfluoruraţi cei mai importanţi, fluorcloralcanii, se obţin din polcloralcani şi acid fluorhidric anhidru, în prezenţa acizilor Lewis, de exemplu pentaclorură de stibiu. Catalizatorul deplasează reacţia spre un mecanism S_N1:

$$R{-}Cl + SbCl_5 \longrightarrow R^{\oplus} + SbCl_6^{\ominus}$$
$$H{-}F + R^{\oplus} \longrightarrow R{-}F + H^{\oplus} \qquad [2.70]$$

[1]) Vezi PATTISON, F.L.M. şi NORMAN, J. J., *J. Amer. Chem. Soc.*, 79 (1959), 2311.

Tabelul 2.69

Fluoruri de alchil obținute din tosilați de alchil

Produs final	*p.f.*	n_D^{20}	Randament, %
Fluorură de *n*-butil	33°C	1,3398	50
Fluorură de *n*-amil	64°C	1,3600	50
Fluorură de *n*-hexil	93°C	1,3750	50
Fluorură de *n*-heptil	120°C	1,3872	60
Fluorură de *n*-octil	142°C	1,3960	60

În tabelul 2.71 sînt redați fluorcloralcanii mai importanți (cunoscuți agenți frigorigeni) denumiți comercial frigen, frigedon, freon.

Tabelul 2.71

Fluorcloralcanii cu importanță în tehnică

Fluorcloralcani	Obținut din :	Utilizare
Difluordiclormetan (CF_2Cl_2)	Tetraclorură de carbon	agent frigorigen ; gaz purtător pentru aerosoli (spray-uri)
Monofluortriclormetan ($CFCl_3$)	Tetraclorură de carbon	agent frigorigen ; gaz purtător pentru aerosoli
Difluormonoclormetan (CHF_2Cl)	Cloroform	agent frigorigen ; gaz purtător pentru aerosoli $\xrightarrow[-HCl]{700°C} CF_2=CF_2(\rightarrow$ politetrafluoretilenă, teflon)
1, 1,2-trifluor-1,2,2-tricloretan ($CF_2Cl-CFCl_2$)	Hexacloretan	agent frigorigen, solvent $\xrightarrow{Zn} CF_2=CFCl(\rightarrow$ politrifluorcloretilenă)

2.5.7. Prepararea nitroalcanilor prin substituție nucleofilă [1])

Iodurile și bromurile de alchil, în prezența azotiților, se transformă în amestecuri de nitroalcani și esteri ai acidului azotos (izonitroalcani) (vezi [2.20a]).

În cazul halogenurilor primare rezultă cu precădere nitroalcani, datorită reacției cu mecanism de tip S_N2 (vezi D.2.3.). Chiar la utilizarea azotitului de argint, nu se formează cantități însemnate de izonitroalcani, dacă se lucrează în solvenți nepolari (eter). Evident, numai efectul electrofil al ionului de argint, în aceste cazuri, nu este suficient ca reacția cu derivații halogenați primari să se deplaseze în domeniul S_N1.

La iodurile și bromurile secundare, însă, se observă tendință mai mare pentru a forma ioni de carbeniu și reacția cu azotitul de argint în eter are caracter S_N1. Astfel, randamentul reacției în nitroderivați este doar 15%. Halogenurile terțiare practic nu dau nitroalcani, ci numai esteri ai acidului azotos și prin eliminare, olefine.

[1]) Nitrarea directă a hidrocarburilor alifatice, vezi la D.1.7.

Reacția derivaților halogenați primari și secundari cu azotit de sodiu, folosind ca solvent dimetilformamidă [1]), are caracter S_N2 [2]) și se obțin, cu precădere, nitroalcani. De asemenea, în aceste condiții, nici reacția cu derivații halogenați terțiari nu mai este de tip S_N2 și, predominant, se formează olefine.

Azotitul de argint dă randamente bune în obținerea nitroalcanilor primari (datorită reactivității ridicate și pentru că se formează halogenuri de argint insolubile), dar este scump și se preferă azotitul de sodiu, care este mai ieftin, chiar dacă randamentele sînt ceva mai coborîte. În reacția cu derivații halogenați secundari se folosește avantajos azotitul de sodiu în dimetilformamidă ca mediu de reacție.

Mod general de lucru pentru prepararea nitroalcanilor (tabelul 2.72)

0,3 mol din derivatul halogenat de alchil respectiv se amestecă cu 0,5 mol azotit de sodiu și 0,5 mol uree [3]) în 600 ml dimetilformamidă uscată și se agită 1—6 ore, în funcție de reactivitatea derivatului halogenat, la temperatura camerei. După aceasta se toarnă amestecul într-un vas cu 1,5 l acid acetic glacial, se extrage de mai multe ori cu eter, se usucă cu clorură de calciu și se distilă pe o coloană Vigreux — 30 cm. Primul produs care se distilă este esterul acidului azotos, produs secundar în reacție.

Tabelul 2.72

Nitroalcani și esteri ai acidului azotos obținuți din derivați alchilhalogenați

Produs	Substanța inițială	Timp, ore	*p.f.*	n_D^{20}	Randament %	Izonitroalcani *p.f.*	n_D^{20}	Randament, %
2-nitro-propan	2-iod-propan [1])	4	*p.f.* 120°C	1,3971	26	*p.f.* 48°C [2])		
1-nitro-hexan	1-brom-hexan	4	$p.f._{15}$	1,4236	52	$p.f._{15}$	1,3990	23
	1-iod-hexan	1	82°C			32°C		
1-nitro-octan	1-brom-octan	4	$p.f._{15}$ 111°C	1,4323	55	$p.f._{15}$ 85°C	1,4301	27
2-nitro-octan	2-iod-octan	8	$p.f._{14}$ 98°C	1,4279	50	$p.f._{14}$ 60°C	1,4082	28
fenil-nitro-metan	bromură de benzil	5 [3])	$p.f._3$ 93°C	1,5323	52	$p.f._3$ 66°C	1,5010	25

[1]) 2-iod-propanul se purifică de urmele de acid iodhidric. Se agită cu o soluție rece de hidroxid de sodiu, se spală cu apă cu gheață, se usucă pe sulfat de magneziu.
[2]) Se distilă cu eter.
[3]) Se lucrează de la —20 pînă la — 15°C.

Prepararea *nitroalcanilor primari* din ioduri sau bromuri de alchil și azotit de argint, folosind ca mediu de reacție eter, vezi în : KORNBLUM,

[1]) Recomandată datorită bunei solubilități a celor doi reactanți și pentru capacitatea scăzută de solvatare a anionilor (v. D.2.2.1.)
[2]) Astfel, la halogenurile optic active se observă inversiunea Walden.
[3]) Se adaugă pentru a mări solubilitatea azotitului în dimetilformamidă.

N., TAUB, B. şi UNGNADE, H. E., *J. Amer. chem. Soc.*, **76** (1954), 3209; „Org. Syntheses", Coll. vol. IV (1963), 724.

La nivel de laborator, nitrometanul se obţine cel mai bine din reacţia sării de sodiu a acidului cloracetic cu azotit de sodiu în mediu apos (de ce nu se poate folosi direct acidul cloracetic?). Acidul nitroacetic rezultat se decarboxilează prin încălzire şi se obţine nitrometanul. Scrieţi reacţia! Eventualii izonitroderivaţi rezultaţi nu se pot prinde, din cauza reacţiei de hidroliză în mediul de reacţie.

Prepararea nitrometanului[1)]

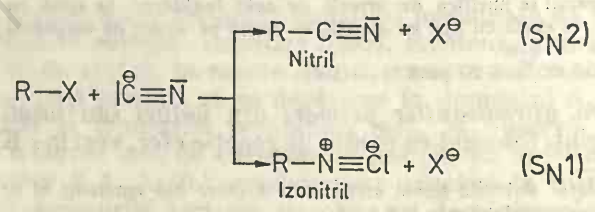
1,05 mol acid cloracetic se dizolvă, într-un pahar Berzelius mare, în 200 ml apă, se neutralizează cu hidroxid de sodiu şi se tratează cu 1 mol azotit de sodiu dizolvat în 120 ml apă. Se iau 100 ml din această soluţie, se introduc într-un aparat de distilare (balon de 500 ml). Balonul se încălzeşte pe sită de azbest, la flacără deschisă. Odată cu degajarea bioxidului de carbon, distilă şi nitrometanul împreună cu apa. Printr-o pîlnie de picurare fixată la ştuţul pentru termometru, se adaugă treptat restul soluţiei, controlînd astfel, din punct de vedere termic, procesul. Cînd nu se mai observă formarea unui condensat uleios, se schimbă recipientul de colectare şi se mai distilă cca 100 ml apă. Nitrometanul se separă din prima fracţiune, iar soluţiile apoase se unesc şi se saturează cu clorură de sodiu. Din această soluţie se mai distilă încă cca 25% fracţiunea care mai conţine o parte de nitrometan, ce se supune iarăşi separării. După uscare cu clorură de calciu, se repetă din nou distilarea. Produsul are următoarele caracteristici: $p.f. = 101°C$; $n^{20} = 1{,}3827$; randament, cca 20—24 g (33—39%).

Cu aproximativ acelaşi randament se obţine nitrometan şi din dimetilsulfat cu azotit de sodiu (în: DECOMBE, M. J., *Bull. Soc. chim. France*, **1953**, 1083.

Reacţia de transformare a derivaţilor halogenaţi de alchil în nitroderivaţi se poate folosi pentru identificarea diferenţială a derivaţilor primari, secundari sau terţiari, întrucît nitroderivaţii corespunzători dau produşi de reacţie diferiţi cu acidul azotos (vezi D.8.2.3.).

2.5.8. Prepararea nitrililor (Sinteza Kolbe pentru nitrili)

Prin tratarea derivaţilor halogenaţi cu cianuri metalice, ca şi în reacţia cu azotiţii, sînt posibile două căi, formîndu-se un amestec de nitrili şi izonitrili:



[2.73]

[1)] STEINKOPF, W. şi KIRCHHOFF, G., *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **42** (1909), 3438.

Raportul nitril/izonitril depinde de tipul de reacție (vezi D.2.3.).

În cazul derivaților halogenați alifatici primari și a halogenurilor de benzil, reacția cu cianurile alcaline are loc după un mecanism S_N2, chiar și în solvenții cu proprietăți bune de solvatare (de exemplu, alcooli, amestecuri de apă-alcool), iar izonitrilii nedoriți, care se recunosc după mirosul lor extrem de neplăcut [1]), se formează în cantități neglijabile. Totuși, se recomandă ca în cazul derivaților benzilhalogenați substituiți, datorită tendinței acestora spre un mecanism S_N1 (de exemplu, derivații cu efect inductiv și mezomer pozitiv cu grupări alchilice sau alcoxidice; vezi și D.2.2.2.), reacția să se facă în solvenți aprotici, pentru ca mecanismul reacției să fie exclusiv de tipul S_N2. Prin aceasta se va putea elimina și solvoliza derivaților halogenați reactivi.

Bromurile și clorurile secundare reacționează cu randament ceva mai mic, iar derivații terțiari nu dau această reacție.

Alcoolii, eterii și acizii halogenați (după neutralizarea grupei carboxil) reacționează normal. Uneori, în locul derivaților halogenați, se folosesc sulfonați sau sulfați.

Cianura de argint în solvenți polari dă, după cum era de așteptat, îndeosebi izonitrili.

Mod general de lucru pentru prepararea nitrililor (tab. 2.74)

Atenție! **Cianurile alcaline sînt otrăvuri puternice! Deosebit de periculos este acidul cianhidric care se formează la acidularea soluțiilor. Atenție deosebită la distrugerea reziduurilor! Vezi și anexa cu reactivi.**

Varianta A: Reacția cu halogenurile reactive

Într-un balon de 2 l, cu două gîturi, prevăzut cu refrigerent cu reflux, agitator și tub de uscare pentru protecție împotriva umidității, se introduc 1,5 mol cianură de sodiu fin pulverizată și uscată la 150°C, 0,05 mol iodură de sodiu și 500 ml acetonă uscată. Amestecul se încălzește timp de 20 ore, apoi se răcește, se filtrează precipitatul și se spală cu 200 ml acetonă. Reziduul din balon (atenție, mai conține cianură de sodiu!) se distruge, ținînd seama de regulile de protecția muncii [2]). Din filtrat se recuperează acetona prin distilare, reziduul se fracționează în vid.

În semimicropreparație se poate renunța la agitare.

Varianta B: Reacția cu halogenuri mai puțin reactive

Varianta B.1. **Se lucrează în soluție de alcool 90%, în loc de acetonă (vezi varianta A). La evaporarea solventului, adesea pot precipita săruri, care se îndepărtează prin filtrare, înainte de a distila amestecul.**

[1]) Vezi E.1.2.8.1.
[2]) Vezi anexa cu reactivi.

Tabelul 2.74
Nitrili obținuți din halogenuri de alchil

Produs final	Substanța inițială	Varianta	p.f.; p.t.	n_D^{25}	Randament %
Cianură de benzil	Clorură de benzil	A	*p.f.*$_{13}$109°C	1,5211	80
Cianură de 4-metoxi-benzil	Clorură de 4-metoxi-benzil	A	*p.f.*$_{0,3}$94°C	1,5288	80
Cianură de 3,4-dimetoxi-benzil	Clorură de 3,4-dimetoxi-benzil	A	*p.f.*$_{1,5}$150°C *p.t.* 68°C (etanol)		80
Cianură de 2,5-dimetoxi-benzil	Clorură de 2,5-dimetoxi-benzil	A	*p.f.*$_{12}$162°C *p.t.* 55°C (etanol)		70
Cianură de 2,4-dimetil-benzil	Clorură de 2,4-dimetil-benzil	A	*p.f.*$_{11}$ 138°C		70
Cianură de 2,5-dimetil-benzil	Clorură de 2,5-dimetil-benzil	A	*p.f.*$_1$ 102°C *p.t.*28°C (etanol)		70
Cianură de 2,4,6-trimetil-benzil	Clorură de 2,4,6-trimetil-benzil	A	*p.f.*$_{22}$ 163°C *p.t.* 80°C (eter de petrol)		90 70
Cianură de *o*-clorbenzil	Clorură de *o*-clorbenzil	B 2.2	*p.f.*$_{11}$120°C		80
	Bromură de *o*-clorbenzil		*p.t.*24°C		80
Cianură de *m*-clorbenzil	Bromură de *m*-clorbenzil	B 2.2	*p.f.*$_{16}$136°C		80
Cianură de *p*-clorbenzil	Clorură de *p*-clorbenzil	B 2.2	*p.f.*$_{12}$139°C		80
	Bromură de *p*-clorbenzil		*p.t.* 32°C		
Cianură de *o*-brombenzil	Bromură de *o*-brombenzil	B 2.2	*p.f.*$_{13}$146°C		80
Cianură de *m*-brombenzil	Bromură de *m*-brombenzil	B 2.2	*p.f.*$_{10}$147°C		80
Cianură de *p*-brombenzil	Bromură de *p*-brombenzil	B 2.2	*p.f.*$_{12}$156°C		80
α-naftil-acetonitril	Clorură de α-naftilmetil	A	*p.f.*$_{11}$175°C	1,6173	80
Acetonitril	Dimetilsulfat [1])	B 2.1	*p.f.*81°C	1,3418	75
Propionitril	Dietilsulfat [1])	B 2.1	*p.f.* 97°C	1,3656	90
n-Butironitril	1-brom-propan	B 2.1	*p.f.*118°C	1,3815	60
n-Valeronitril	1-brom-butan	B 2.1	*p.f.*139°C	1,3939	80
	1-clor-butan				
n-Capronitril	1-brom-pentan	B 2.2	*p.f.*$_{50}$80°C	1,4050	80
	1-clor-pentan	B 1	*p.f.*		
Cianură de *n*-hexil	1-brom-hexan	B 2.2	*p.f.*$_{50}$96°C	1,4125	80
	1-clor-hexan	B 1			
Cianură de *n*-octil	1-brom-octan	B 2.2	*p.f.*$_{10}$98°C	1,4235	75
Cianură de *n*-decil	1-brom-decan	B 2.2	*p.f.*$_{12}$131°C	1,4312	80
Cianură de *n*-undecil	1-brom-undecan	B 2.2	*p.f.*$_{15}$142°C	1,4341	90
Cianură de *n*-dodecil	1-brom-dodecan	B 2.2	*p.f.*$_{18}$160°C	1,4389	80
	1-clor-dodecan	B 1			
Cianură de *n*-tridecil	1-brom-tridecan	B 2.2	*p.f.*$_{10}$167°C *p.t.*19°C	1,4392	85 50
Succinonitril	1,2-dibrom-etan	B 1	*p.f.*$_2$114°C *p.t.*53°C		
Glutaronitril	1,3-dibrom-propan	B 1	*p.f.*$_{1,5}$101°C	1,4339	60
	1,3-diclor-propan				
Adiponitril	1,4-dibrom-butan	B 1	*p.f.*$_1$115°C	1,4369	60
	1,4-diclor-butan				

[1]) Sulfatul se folosește datorită temperaturii lui de fierbere mai ridicate. În condițiile de reacție date, reacționează ambele grupe alchilice. Produsul final nu se spală cu soluție de clorură de sodiu.

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Varianta B.2. Într-un balon de 1 l, cu trei gîturi, prevăzut cu agitator, refrigerent cu reflux și termometru, se încălzește cu precauție, sub agitare continuă, un amestec format din 250 ml trietilenglicol, 1,25 mol cianură de sodiu fin pulverizată, uscată, și 1 mol halogenură (bromură sau clorură) de alchil. Începerea reacției puternic exoterme, în cazul derivaților halogenați inferiori, se recunoaște prin începerea fierberii. Temperatura se crește încet pînă la 140°C (la halogenurile de benzil numai pînă la 100°C) și, la această temperatură, se agită încă 30 minute.

Prelucrarea produșilor se face diferit, în funcție de punctul de fierbere și solubilitatea în apă a nitrilului rezultat.

2.1. Nitrilii inferiori, solubili în apă și volatili (lanț alchilic sub C_5), se distilă direct din amestecul de reacție, eventual, în vid slab. Se spală cu soluție saturată de acid clorhidric, se usucă pe clorură de calciu și se distilă într-o coloană Vigreux — 30 cm.

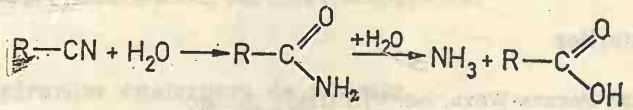
2.2. În cazul nitrililor superiori, amestecul de reacție se toarnă într-un vas cu cca 1 l apă și se extrage de patru ori cu cîte 150 ml cloroform. Extractele cu cloroform adunate se spală cu apă și se usucă pe clorură de calciu. Purificarea nitrilului se face prin distilare.

Izonitrilii rezultați în cantități mici se pot îndepărta prin tratarea amestecului cu un volum egal cu acid sulfuric 50% (eventual se încălzește ușor). În aceste condiții, izonitrilii hidrolizează și pot fi îndepărtați. (Nitrilii dau reacții de hidroliză numai în condiții de reacție mult mai severe.)

În cazul unor semimicrocantități, se lucrează fără agitator și termometru, controlul temperaturii făcîndu-se la baia de încălzire.

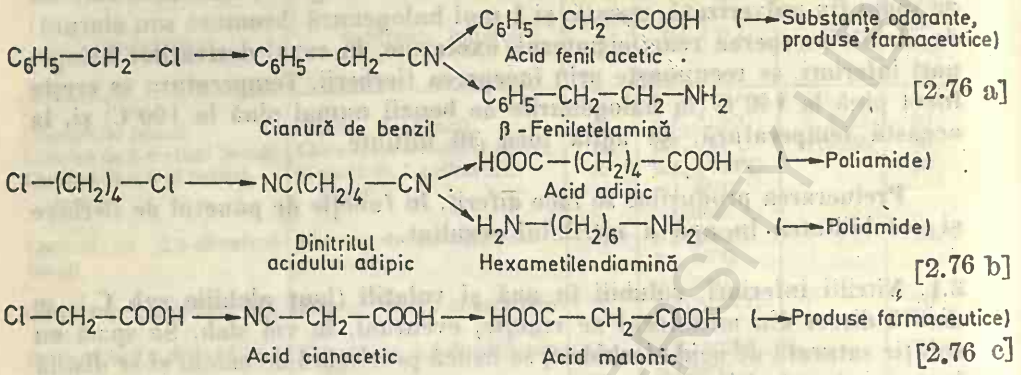
Nitrilii alifatici se obțin cu randamente foarte bune folosind ca solvent dimetilsulfoxid. Despre aceasta, vezi în : SMILEY, R. A. și ARNOLD, C., *J. org. Chem.*, **25** (1960), 257 și în : FRIEDMANN, L. și SCHECHTER, H., *J. org. Chem.*, **25** (1960), 877.

Din punct de vedere preparativ, nitrilii sînt combinații foarte valoroase, pe de o parte, pentru că sînt ușor accesibili, iar pe de altă parte, pentru că dau foarte multe feluri de reacții, dintre care două, cele mai importante, sînt redate mai jos (vezi și D.7.1.) :



[2.75]

Din aceste motive, reacţia cianurilor alcaline cu derivaţii halogenaţi are importanţă industrială, de exemplu:



2.6. Bibliografie

Despre reacţiile de substituţie nucleofilă la atomul de carbon saturat

Gompper, R., *Angew. Chem.*, **76** (1964), 412—424.

Parker, A. J., *Quart. Rev. (chem. Soc., London)*, **16** (1962), 163—187; *Usp. Chim.*, **32** (1963), 1270—1295; **40** (1971), 2203; *Advances org. Chem.*, **5** (1965), 1; *Advances phys. org. Chem.*, **5** (1967), 173.

Harris, J. M., *Progr. phys. org. Chem.*, **11** (1974).

Streitwieser jr., A., „Solvolytic displacement reactions", McGraw Hill Book Comp., New York, 1962; *Chem. Reviews*, 56 (1956), 571—752.

Bunton, C. A., „Nucleophilic Substitution at a Saturated Carbon Atom", Elsevier Publishing Company, Amsterdam/London/New York, 1963.

Thornton, E. R., „Solvolysis Mechanisms", Ronald Press Comp., New York, 1964.

Tchoubar, B., *Usp. Chim.*, **34** (1965), 1227—1248.

Prepararea halogenurilor de alchil din alcooli

Stroh, R., în: Houben-Weyl, vol. V/3 (1962), 830—838, 862—870.

Roedig, A., în: Houben-Weyl, vol. V/4 (1960), 361—411, 610—628.

Obţinerea aldehidelor din hidroliza dihalogenurilor duble

Bayer, O., în: Houben- Weyl, vol. VII/1 (1954), 211—220.

Prepararea eterilor

Meerwein, H., în: Houben-Weyl, vol. VI/3 (1965), 10—40.

Scindarea eterilor

Roth, H. şi Meerwein, H., în: Houben-Weyl, vol. II (1953), 423—425.

BURWELL jr., R. L., *Chem. Reviews*, 54 (1954), 615—685.
MEERWEIN, H., în : HOUBEN-WEYL, vol. VI/3 (1965), 143—171.

Obținerea mercaptanilor și tioeterilor

SCHÖBERL, A. și WAGNER, A., în : HOUBEN-WEYL, vol. IX (1955), 7—19, 97—113.

Prepararea esterilor acizilor carboxilici prin alchilarea sărurilor acestor acizi

HENECKA, H., în : HOUBEN-WEYL, vol. VIII (1952), 541—543.

Reacția Finkelstejn

ROEDIG, A., în : HOUBEN-WEYL, vol. V/4 (1960), 595—605.

Obținerea fluorurilor

FORCHE, W. E., în : HOUBEN-WEYL, vol. V/3 (1963), 1—397.
HENNE, A. L., *Org. Reactions*, 2 (1944), 49—93.
BOCKEMÜLLER, W., în : „Neuere Methoden", vol. 1 (1944), 217—236.

Prepararea nitroderivaților alifatici

KORNBLUM, N., *Org. Reactions*, 12 (1962), 101—156.
PADEKEN, H. G., în : HOUBEN-WEYL., vol. X/1 (1971), 46—60.

Prepararea nitrililor din halogenuri și sulfați de alchil

KURTZ, O., în : HOUBEN-WEYL, vol. VIII (1952), 290—311.
MOWRY, D. T., *Chem. Reviews*, 42 (1948), 189—284.

Prepararea aminelor din derivați halogenați

SPIELBERGER, G., în : HOUBEN-WEYL, vol. XI/1 (1957), 24—108.

Prepararea sărurilor cuaternare de amoniu

GOERDELER, J., în : HOUBEN-WEYL, vol. XI/2 (1958), 591—630.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

3. Reacții de eliminare prin formarea legăturilor C—C multiple

3.1. Eliminarea ionică

Cele mai importante reacții de acest fel sînt redate în tabelul 3.1.

3.1.1. Substituția și eliminarea ca reacții concurente

Mecanismul reacțiilor de eliminare ionică.

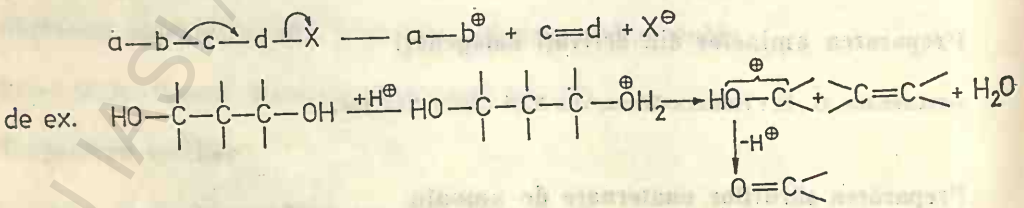
În capitolul D.2 s-a arătat că, în urma reacțiilor de substituție nucleofilă, la un substrat de tipul RX rezultă olefine ca produși secundari. Mecanismul acestei reacții de eliminare are o serie de asemănări cu reacțiile de substituție nucleofilă. În ambele cazuri are loc atacul nucleofil al reactantului Y la substratul RX (vezi [3.2]). În reacția de substituție nucleofilă, substituentul X este înlăturat din moleculă și îi ia locul reactantul nucleofil Y. Și în reacția de eliminare, X este înlăturat din moleculă, dar reactantul nucleofil elimină și un proton de la atomul de carbon imediat învecinat și rezultă o olefină [1]). La fel ca și în reacțiile de substituție, reacția de eliminare poate să aibă loc printr-un mecanism monomolecular (*E* 1) sau bimolecular (*E* 2).

Este deci de înțeles de ce aceste două tipuri de reacții, eliminarea și substituția nucleofilă, în practică, apar împreună, deși în proporții variabile. Raportul acestor două reacții este influențat de următorii factori:

a) temperatura. Creșterea temperaturii, în general, favorizează eliminarea (vezi [3.3]);
b) molecularitatea reacției;
c) structura spațială a substratului R—X și natura grupei ce se elimină;
d) bazicitatea și structura spațială a reactantului;
e) natura solventului.

---

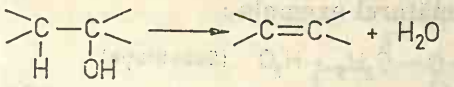
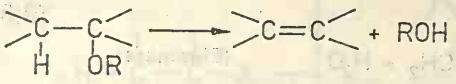
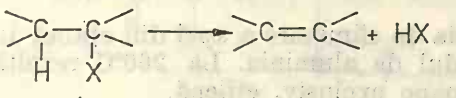
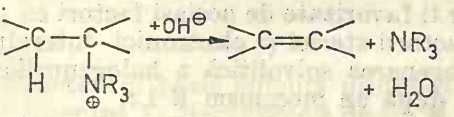
[1]) În afară de protoni, din substrat se pot desprinde și fragmente de moleculă încărcate pozitiv, conform schemei următoare:



Aceste procese sînt denumite reacții de fragmentare (vezi GROB, C. A. și SCHIESS, P.W., *Angew. Chem.*, **79** (1967), 1). Eliminarea, formal, este un caz special al acestui tip de reacție.

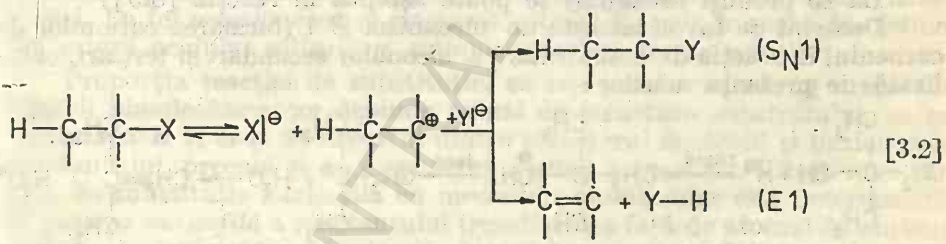
Tabelul 3.1

Reacții ionice de eliminare mai importante

	deshidratarea alcoolilor
	formarea olefinelor din eteri și a enoleterilor din acetali
 X = Halogen, sulfat, tosilat	prepararea olefinelor și acetilenelor prin dehidrohalogenarea halogenurilor de alchil și prin reacții asemănătoare
	degradarea Hofmann a sărurilor cuaternare de amoniu

3.1.1.1. Eliminarea monomoleculară

Etapa determinantă de viteză este identică cu cea cunoscută din mecanismul S_N1, și anume, formarea ionului de carbeniu. Acesta poate să fie saturat sau cu baza Y și produsul final să fie ca într-o reacție S_N sau să cedeze un hidrogen, la Y, de la un atom de carbon învecinat, și printr-o saturare internă a ionului carbeniu să rezulte o moleculă de olefină :



[3.2]

Se poate observa că în acest caz transformarea ionului de carbeniu în olefină sau produs de substituție *nu* depinde de natura grupei ce se elimină, X, aceasta influențînd doar formarea ionului de carbeniu. De asemenea, raportul substituție/eliminare, în cazul unui mecanism monomolecular, este independent de natura solventului și de natura bazei Y. Hotărîtor pentru reacția de formare a olefinelor este temperatura și structura restului alchilic din substrat. În felul acesta ponderea formării olefinei, în dauna substituției (formarea eterului), în reacția de deshidratare acidă a alcoolilor, crește în seria alcooli primari < alcooli secundari < < alcooli terțiari.

La fel cum s-a arătat în D.2.2.2., în molecula de olefină formată, tensiunile spațiale datorită substituenților voluminoși sînt micșorate față de produsul inițial și în felul acesta viteza reacției de eliminare va crește cu atît mai mult cu cît sînt mai ramificate resturile de hidrocarbură legate de atomul de carbon din ionul carbeniu. De exemplu, din solvoliza

clorurii de terț-amil rezultă olefine în proporție de 34%, din 4-clor-2,2,4-trimetil-pentan 65% și din 4-clor-2,2,4,6,6-pentametil-heptan chiar 100% (formulați aceste reacții !)

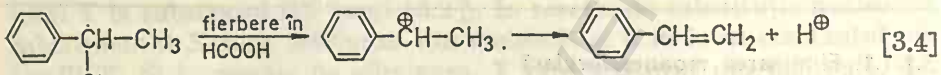
Rolul temperaturii rezultă din următorul exemplu :

$$2C_2H_5OH \xrightarrow{H_2SO_4;\ 130°C} C_2H_5{-}O{-}C_2H_5 + H_2O \quad \text{(Substituție)}$$

$$C_2H_5OH \xrightarrow{H_2SO_4;\ 180°C} CH_2{=}CH_2 + H_2O \quad \text{(Eliminare)} \qquad [3.3]$$

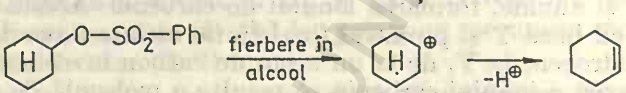
Situația este analoagă și în reacția de eliminare a apei din etanol în fază gazoasă, catalizatorul fiind oxidul de aluminiu. La 260°C rezultă cu precădere eter, iar la 350°C, aproape exclusiv, etilenă.

Întrucît etapa determinantă de viteză în eliminarea E 1 este aceeași ca și în reacțiile S_N1, reacțiile E 1 vor fi favorizate de aceiași factori ca și reacțiile S_N1 (vezi S.2.2.). Pe lîngă factorii sterici și electronici intervin și condițiile de solvoliză. Dehidrohalogenarea solvolitică a halogenurilor de alchil secundare și terțiare are loc după un mecanism E 1 :



[3.4]

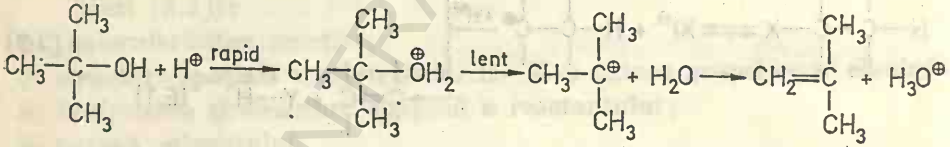
La fel și solvoliza esterilor acizilor sulfuric și sulfonic :



[3.5]

La ce produși secundari se poate aștepta în reacția [3.5]?

Deosebit de favorizat este un mecanism E 1 (formarea cationilor de carbeniu) în reacția de deshidratare a alcoolilor secundari și terțiari, catalizată de prezența acizilor :



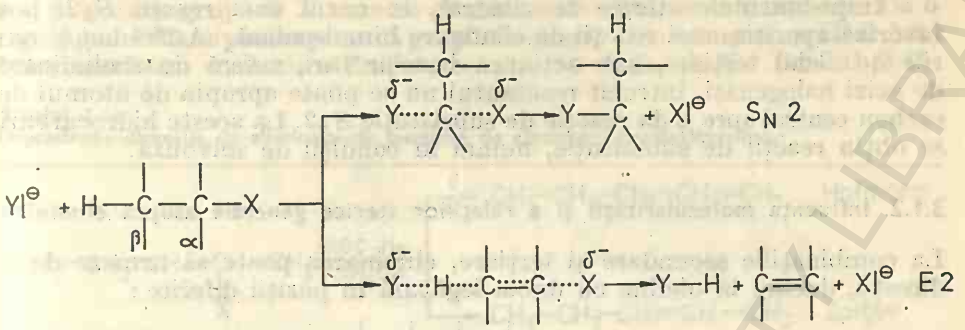
I II

[3.6]

Într-o etapă premergătoare etapei determinante de viteză, printr-o protonare rapidă, se formează ionul de oxoniu (I), care se descompune în ionul de carbeniu (II), și într-o moleculă de apă săracă în energie. În ceea ce privește rolul grupei ce se elimină asupra molecularității reacției, sînt valabile considerațiile făcute pentru reacțiile de substituție nucleofilă (vezi D.2.2.3.).

3.1.1.2. Eliminarea bimoleculară

În acest tip de reacție, reactantul bazic extrage un proton de la atomul de carbon din poziția β față de substituentul X :



[3.7] [3.8]

Reactantul bazic elimină protonul și în același timp se elimină și substituentul X. Mecanismele de tip *E* 2 dau următoarele baze : R_3N, $C_6H_5O^{\ominus}$, $HO^{\ominus}$, $RO^{\ominus}$, $H_2N^{\ominus}$, $C_6H_5S^{\ominus}$, $RCOO^{\ominus}$ și substituenții :— $\overset{\oplus}{N}R_3$, —$\overset{\oplus}{P}R_3$, $\overset{\oplus}{S}R_2$ (eliminare Hofmann).

Ca și în cazul reacțiilor de substituție nucleofilă, reacțiile de eliminare decurg la limita dintre mecanismul mono- și bimolecular (vezi D.2.2.). Folosind baze concentrate, este posibilă dirijarea reacției spre un mecanism *E* 2. În aceste condiții și alte grupări decît cele încărcate pozitiv (arătate mai înainte), ca de exemplu $Cl^{\ominus}$, $Br^{\ominus}$, $I^{\ominus}$, dau reacții de eliminare prin mecanism *E* 2, la dehidrohalogenarea derivaților halogenați. La fel reacționează și gruparea —OSO_2R, prin formare de olefine din esterii acidului sulfuric și sulfonic. (Scrieți aceste reacții !)

Proporția reacției de substituție, ca reacție secundară, în cazul eliminării bimoleculare, nu depinde numai de structura substratului, ca în eliminarea *E* 1, ci și de raportul dintre caracterul nucleofil și bazicitatea reactantului, precum și de dispunerea sterică a acestuia. Viteza unei reacții de substituție nucleofilă cu mecanism bimolecular este determinată de *puterea nucleofilă* a reactantului (reactivitate față de atomul de carbon pozitivat), iar pentru eliminare, *bazicitatea* reactantului (reactivitatea față de proton; vezi și D.2.2.4.).

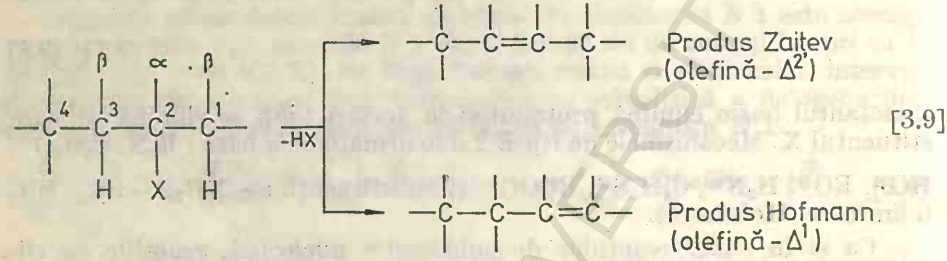
Astfel, se poate explica și rolul solventului în determinarea vitezei de reacție în procesul de eliminare. În solvenții protici, de exemplu, alcooli, bazicitatea reactantului este micșorată datorită formării punților de hidrogen, în timp ce la solvenți aprotici bipolari, ca dimetilformamida sau dimetilsulfoxidul, bazicitatea reactantului se manifestă din plin (vezi și D.2.2.4.). În felul acesta, reacțiile de eliminare bimoleculară decurg cu viteze apreciabile în acești solvenți, fără să fie însoțite de substituție nucleofilă.

În general, deci, eliminarea se poate favoriza în dauna substituției, prin folosirea bazelor tari. În plus, dacă se folosesc baze cu structură foarte voluminoasă, care pot avea acces numai la un atom de hidrogen de la periferia moleculei și nu și la atomul de carbon din centru, reacțiile de substituție sînt și mai defavorizate. Astfel de baze sînt, de exemplu, *terț*-butilații alcalini și etildiciclohexilamina. Astfel, din bromura de *n*-octil și etildiciclohexilamină rezultă, în proporție de 99%, octenă (1), substituția (în acest caz, cuaternarea) fiind practic eliminată.

Impedimentele sterice la substrat, în cazul unei reacții S_N2, pot favoriza apariția unei reacții de eliminare bimoleculară. Astfel halogenurile de alchil terțiare, sub acțiunea bazelor tari, suferă doar eliminare de acizi halogenați, întrucît reactantul nu se poate apropia de atomul de carbon central spre a da reacție de substituție S_N2. La aceste hidrocarburi se obțin reacții de substituție, numai în condiții de solvoliză.

3.1.2. Influența molecularității și a relațiilor sterice generale asupra eliminării

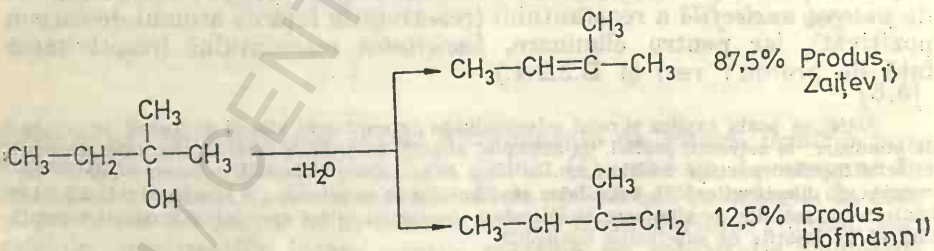
La combinațiile secundare și terțiare, eliminarea poate să urmeze două direcții, ducînd la olefine cu dubla legătură în poziții diferite:



[3.9]

Se vorbește de eliminare Zaițev, cînd se formează alchene (olefine) cu cel mai mare număr posibil de grupe alchil la dubla legătură. Protonul eliminat provine de la atomul de carbon din poziția β cu cele mai multe resturi alchilice. Din reacția de eliminare Hofmann rezultă alchene cu număr minim de grupări alchilice la legătura dublă. Protonul eliminat, în acest caz, provine de la carbonul din poziția β cu cel mai mic număr de resturi alchilice. În general, produșii de eliminare Zaițev sînt mai stabili din punct de vedere termodinamic, decît cei rezultați din eliminarea Hofmann.

Eliminarea monomoleculară dă în proporții mai mari produși Zaițev, de exemplu, reacția de dehidrohalogenare solvolitică a derivaților alchilhalogenați în tosilați secundari și terțiari sau reacția de eliminare a apei din alcoolii secundari și terțiari:



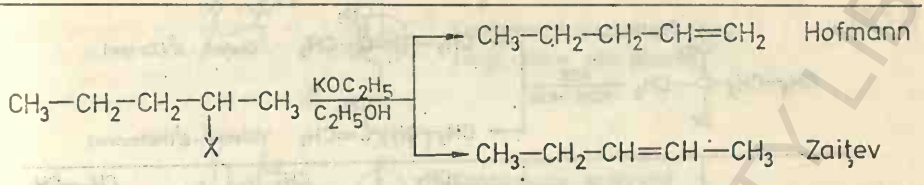
[3.10]

La eliminarea bimoleculară, de multe ori, nu este favorizată formarea de olefină, mai stabilă din punct de vedere termodinamic, ci reacția decurge sub influența factorilor, ca de exemplu, natura substituenților din poziția

¹) Se poate observa că aici există o nepotrivire din punct de vedere statistic, și anume: în eliminarea Hofmann sînt 6 atomi de hidrogen care pot participa la reacție, în timp ce la eliminarea Zaițev numai 2. Deci, pur statistic, calea Hofmann apare de trei ori mai probabilă decît cea Zaițev. Observați această influență și la discuția altor reacții de eliminare!

α şi β, natura grupării X care se elimină, solventul, bazicitatea etc. Ca o regulă generală, se poate spune că grupările care se elimină uşor (vezi D.2.2.3.) favorizează un mecanism Zaiţev, ceea ce se vede şi din tabelul 3.11.

Tabelul 3.11
Dependenţa direcţiile de eliminare de tendinţa de eliminare a substituentului

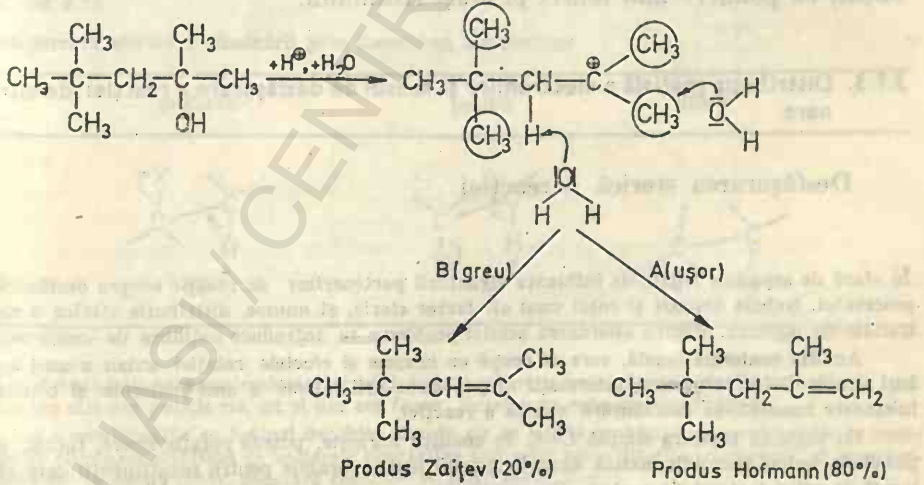


X	F	Cl	Br	I
Produs Zaiţev (%)	17	64	75	80
Produs Hofmann (%)	83	36	25	20

Grupările încărcate pozitiv, de exemplu, trialchilamoniu, într-o reacţie $E2$, dau produşi de tip Hofmann. Această reacţie (descompunerea termică a hidroxidului de trialchilamoniu) reprezintă o eliminare de tip Hofmann într-un sens mai restrîns. Rol important joacă în aceste tipuri de reacţii şi factorul steric (vezi D.3.1.3.).

În ceea ce priveşte factorul steric, este de aşteptat ca reacţia Hofmann să fie cu atît mai favorizată, cu cît este mai greu de atins, de către bază hidrogenul „intern", important pentru calea Zaiţev. Acest impediment steric poate să provină atît de la substrat, cît şi de la reactant.

Astfel, la eliminarea unei molecule de apă din 2,4, 4-trimetil-pentanol-(2) rezultă cu precădere un produs Hofmann (calea A):

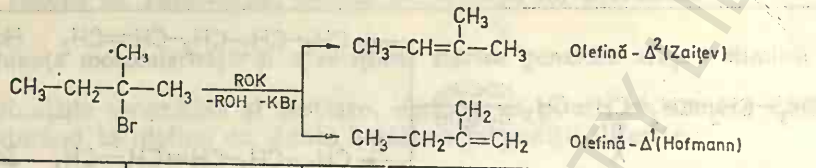


[3.12]

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabelul 3.13.

Probabilitatea reacției Hofmann în procesul de eliminare a acidului bromhidric din 2-brom-2-metilbutan, în funcție de structura spațială a reactantului (alcoxizi de potasiu).



	CH_3-CH_2-OK	$CH_3-C(CH_3)_2-OK$	$CH_3-C(CH_3)(CH_2CH_3)-OK$	$CH_3-CH_2-C(CH_2CH_3)_2-OK$
Olefină - Δ^1 în %	38	73	78	89

Aceasta se explică prin faptul că baza care provoacă eliminarea protonului (aici apa) nu se poate apropia de hidrogenul de la carbonul 3, datorită ecranării provocate de către grupările metilice voluminoase (calea B). Situația prezentată aici este un caz mai rar de eliminare *E 1* cu produși Hofmann, întrucît, în majoritatea cazurilor, baza nu întîmpină impedimente sterice în accesul său spre hidrogenul „intern".

Influența foarte clară a bazei asupra mersului reacției de eliminare se observă la mecanisme *E* 2. Cîteva exemple sînt adunate în tabelul 3.13.

Se poate observa că, folosind etoxidul de potasiu, nevoluminos, se obțin cu precădere olefine Zaițev, în timp ce cu baze voluminoase se obțin, cu pondere mai mare, produși Hofmann.

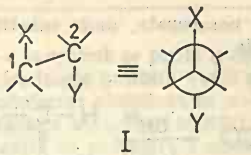
3.1.3. Distribuția spațială a electronilor și sensul de desfășurare a reacției de eliminare

Desfășurarea sterică a reacției

În afară de aspectele legate de influența structurii partenerilor de reacție asupra desfășurării procesului, trebuie amintit și rolul unui alt factor steric, și anume, distribuția sterică a electronilor de legătură. Pentru abordarea acestei probleme se introduce noțiunea de *conformație.*

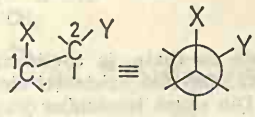
Analiza conformațională, care se ocupă cu cauzele și efectele rotației axiale a unei legături simple C—C, furnizează informații asupra structurii intime a unei molecule și totodată înlesnește cunoașterea desfășurării sterice a reacției.

Cu toate că legătura simplă C—C, în condiții normale, posedă rotație liberă, totuși, din punct de vedere energetic, există anumite poziții mai favorabile pentru substituenții care sînt legați de cei doi atomi de carbon. De regulă, ele se așază în așa fel ca influențele reciproce să fie minime ([3.14], I și II):



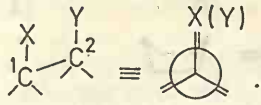
Conformaţie intercalată (anti)
(engl: staggered)

I



Conformaţie intercalată (sin) [3.14]
(engl.: skew sau gauche)

II



Conformaţie eclipsată
(engl.: fully eclipsed)

III

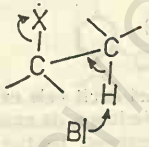
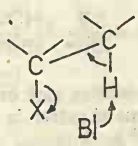
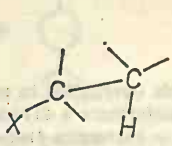
Substituenţii voluminoşi, mari (X, Y), de preferinţă se aşază în poziţie anti(I), în timp ce, de exemplu, grupele hidroxil, din cauza tendinţei de a forma legături prin punţi de hidrogen, adesea, în poziţie sin (II). Forma eclipsată este cea mai nefavorabilă aşezare din punct de vedere steric şi energetic (bogată în energie), în special forma total eclipsată (III).

Diferenţa de energie dintre conformaţii este mică, de exemplu în cazul butanului, între forma oblică (I) şi cea eclipsată, este de cca 3kcal · mol^{-1}, iar între forma oblică intercalată şi cea eclipsată, mai mică de 1 kcal · mol^{-1}. Aceste diferenţe mici de energie explică de ce o conformaţie se transformă uşor în alta, iar „izomerii conformaţionali" cu lanţ deschis nu se pot izola în condiţii normale.

Regula lui Ingold spune că eliminarea bimoleculară are loc relativ uşor, dacă substituenţii se găsesc în poziţia anti-intercalată. În acest caz, cele patru centre care participă la reacţie, X, C, C, Y, se află în acelaşi plan. Se poate vorbi deci de eliminare „anti-coplanară". Condiţia de coplanaritate este îndeplinită şi în cazul conformaţiei sin-eclipsate [3.14], III, şi în anumite condiţii eliminarea *E* 2 poate pleca şi de la această formă (reacţie sincoplanară). Această conformaţie însă, fiind mai nefavorabilă din punct de vedere energetic, reacţiile *E* 2 se desfăşoară cu precădere cu conformaţie stereospecifică anti-coplanară (tab. 3.15).

Tabelul 3.15

Desfăşurarea sterică a eliminării prin mecanism bimolecular

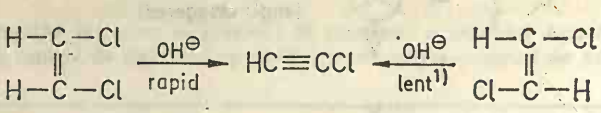
preferat	posibil	dificil
		

Eliminările monomoleculare, datorită formei plane a ionului carbeniu (intermediar), pot avea loc atît din poziţia *cis*, cît şi din cea *trans*. Reacţia nu este stereospecifică.

La combinaţiile cu lanţuri deschise simple nu se ridică probleme de conformaţie la reacţiile de eliminare, dat fiind că barierele energetice sînt mici între diferite conformaţii şi transformarea lor în forma *trans*, necesară reacţiei, se face foarte uşor.

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Situația se schimbă în cazul combinațiilor nesaturate, unde substituenții sînt oarecum fixați, din cauza barierei energetice mari de rotație :



[3.16]

Conformația joacă un rol important, înainte de toate, la combinațiile alifatice ciclice, întrucît poziția relativă a substituentului este fixă, datorită existenței ciclului. Acest lucru se poate urmări foarte bine în cazul ciclohexanului. Din cauza tensiunilor din ciclu, nu este posibilă o conformație plană pentru atomii de carbon (Sachse-Mohr) și molecula va avea forma *scaun* sau *baie* :

[3.17]

Forma scaun este mai săracă în energie decît forma baie, datorită conformației intercalate. Ciclohexanul, în condiții normale, există numai în această formă.

Legătura dintre ciclu și substituent poate să aibă două orientări : a) axială, adică are poziție paralelă față de axa de simetrie a ciclului ; b) ecuatorială, este în apropierea planului ciclului (fig. 3.18).

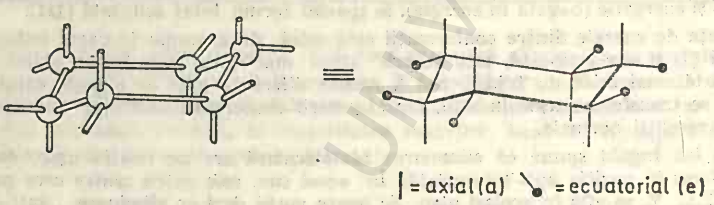
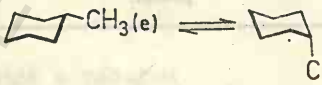


Fig. 3.18. Forma scaun a ciclohexanului

Poziția ecuatorială este preferată în cazul substituenților voluminoși.

Conformația preferențială a combinațiilor ciclice este aceea în care majoritatea substituenților sînt legați în poziție ecuatorială.

Diferențele de energie între formele scaun și alte forme izomere sînt foarte mici ; de obicei, coexistă toate formele, formînd un amestec de echilibru. În cazul metilciclohexanului, acest echilibru este deplasat mult spre stînga, datorită tendinței grupei metilice de a ocupa o poziție ecuatorială, săracă în energie :



[3.19]

Barierele energetice în reacțiile chimice sînt cu mult mai mari decît cele existente în procesele de transformare a diverselor forme și astfel, la o reacție de eliminare, de exemplu, se poate aștepta și la o asemenea transformare[2]).

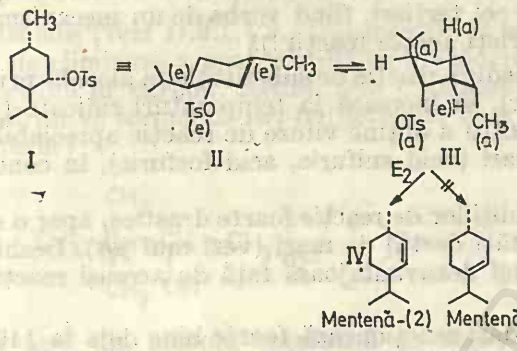
Aplicarea regulii Ingold la hidrocarburile alifatice ciclice, după Barton, duce la următoarea concluzie : eliminarea bimoleculară la ciclohexan poate să aibă loc numai dacă ambii substituenți se găsesc în formă axială, intercalată. Eliminarea bimoleculară a doi substituenți din poziția bis-ecuatorială nu este posibilă. Combinațiile în forma *cis* (un substituent în poziție ecuatorială (*e*) și unul în poziție axială (*a*)) dau foarte greu astfel de reacții.

[1]) probabil, numai după o transformare prealabilă a formei *trans* în forma *cis*.

[2]) Dacă există impedimente sterice considerabile care imobilizează molecula, o asemenea transformare nu este posibilă, cum este cazul ciclurilor condensate, de exemplu *trans*-decalina.

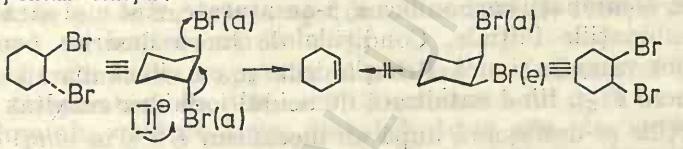
Conformaţia *e—e* în schimb se poate transforma uşor în forma *a—a*, necesară pentru reacţia de eliminare (energetic, foarte posibil) (vezi şi [3.20]). Forma *a—e* sau *e—a* (formă *cis*) a unui ciclu nu se poate transforma niciodată în *a—a* sau *e—e* (forma *trans*). Explicaţi acest lucru!

Consecinţele practice ale acestei legităţi, în cazul unei reacţii de eliminare bimoleculară, sînt ilustrate prin reacţia de eliminare a acidului *p*-toluensulfonic din mentiltosilat în prezenţă de alcoolat:



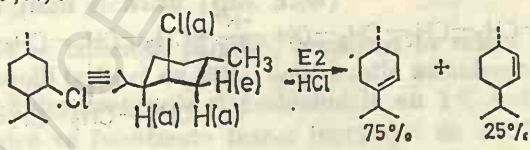
[3.20]

În molecula de metiltosilat I, gruparea tosil este în conformaţie ecuatorială II, ca şi gruparea izopropilică învecinată (vezi mai sus). Eliminarea poate să aibă loc numai după transformarea II → III. În această nouă conformaţie, un singur atom de hidrogen se află în poziţia *trans*, disponibil pentru eliminare, şi rezultă exclusiv 2-mentenă (IV)[1]). La fel se întîmplă şi la alte reacţii de eliminare bimoleculară, de exemplu, transformarea derivaţilor 1,2-dibromuraţi alifatici ciclici în olefine, cu iodură de potasiu în acetonă, unde poziţia bis-axială a atomilor de brom condiţionează reacţia:



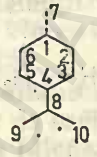
[3.21]

Alţi factori, amintiţi mai înainte, ca influenţa substituenţilor, structura, bazicitatea etc., îşi păstrează rolul şi în acest context, doar că, în cazul combinaţiilor ciclice, sînt subordonaţi distribuţiei spaţiale a electronilor. Evident, dacă conformaţia nu poate determina o anume desfăşurare pentru reacţie, aceşti factori devin hotărîtori. Acest lucru se întîmplă la eliminarea acidului clorhidric din clorura de neomentil cu ajutorul etoxidului de sodiu. Aici, clorul şi restul izopropilic sînt în poziţie *cis*, adică atît la atomul de carbon 2, cît şi la 4 există atomi de hidrogen în poziţie axială, disponibili pentru a reacţiona cu clorul. În felul acesta, rezultă un amestec de 75% 3-mentenă şi 25% 2-mentenă, dictat de considerente termodinamice (formare preferenţială a produsului Zaiţev):



[3.22]

[1]) În structura mentenei se foloseşte următoarea numerotare pentru atomii de carbon:



Linia întreruptă înseamnă că legătura este orientată în spatele planului hîrtiei.

3.1.4. Eliminarea apei din alcooli şi a alcoolilor din eteri

În prezenţa acizilor tari în fază lichidă, din alcooli se elimină apă. Reacţia decurge de multe ori foarte uşor. Tendinţa de eliminare a apei creşte de la alcoolii primari la cei terţiari, fiind vorba de un mecanism E 1. Se obţin produşi Zaiţev (scrieţi aceste reacţii !).

Pentru a împiedica reacţia de substituţie la alcoolii primari (formarea eterilor şi esterilor), se lucrează la temperaturi ridicate (vezi D.3.1.1.1.) (180—200°C) şi pentru a obţine viteze de reacţie apreciabile este necesară prezenţa acizilor tari (acid sulfuric, acid fosforic), în concentraţie foarte mare.

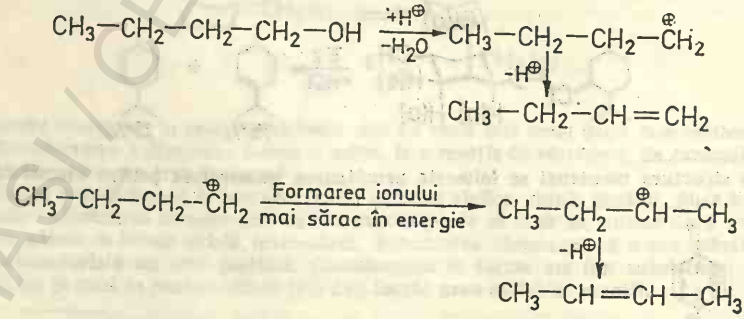
Din cauza condiţiilor de reacţie foarte drastice, apar o serie de produşi secundari în cantităţi destul de mari (vezi mai jos). Deshidratarea acidă a alcoolilor este mai dezavantajoasă faţă de aceeaşi reacţie, dar cu oxid de aluminiu.

Alcoolii secundari reacţionează foarte bine deja la 140°C în prezenţa acidului fosforic. La alcoolii terţiari eliminarea are loc în prezenţă de acid oxalic sau fosforic, chiar la 100°C. La fel, foarte bine se poate folosi acidul *p*-toluensulfonic.

Reacţii de eliminare a apei dau foarte uşor derivaţii carbonilici β-hidroxilaţi (produşi de condensare, vezi şi tabelul 7.118), pentru că produşii de reacţie, combinaţii carbonilice α, β-nesaturate, sînt mai săraci în energie decît combinaţiile iniţiale. Condiţiile de lucru descrise pentru alcoolii terţiari sînt valabile şi aici. Reacţia decurge cu viteză mare şi în prezenţa iodului (cca 1%), fiind catalizată de acidul iodhidric rezultat din reacţie.

Reacţiile se desfăşoară după un mecanism E 1 şi în ionul de carbeniu intermediar pot apare transpoziţii, dacă noua conformaţie este mai săracă în energie (vezi [2.25] şi [4.15]). Aceste transformări condiţionează apariţia olefinelor cu legături duble izomere [1]) şi eventualele transformări în scheletul de carbon, dacă condiţiile sînt foarte severe.

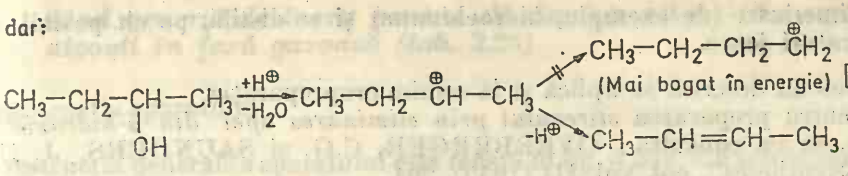
Din aceste motive, în unele cazuri, eliminarea apei din alcooli nu dă produşi olefinici unitari:



[3.23]

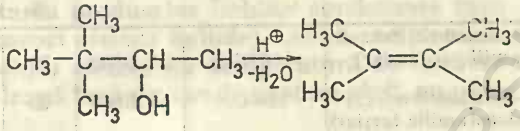
[1]) Se ştie că olefinele izomerizează sub acţiunea acizilor. Poate să aibă loc şi o izomerizare ulterioară, conform celor arătate în [4.15].

dar:



[3.24]

În cazuri izolate (vezi D.9.1.1.2., transpoziția Wagner-Meerwein), în urma reacțiilor de eliminare a apei, rezultă cu precădere produși de transpoziție a scheletului de carbon. Astfel, prin eliminare de apă din metil-*terț*-butilcarbinol nu se formează *terț*-butiletilenă, cum ar fi de așteptat, ci tetrametiletilenă:



[3.25]

Eliminarea apei din alcooli, catalizată de acizi, poate să aibă, ca reacție secundară, polimerizarea olefinelor (vezi D.4.1.9.).

În vederea deplasării echilibrului reacției de eliminare a apei în direcție dorită, olefinele formate se pot îndepărta imediat din vasul de reacție prin distilare. În felul acesta se evită reacțiile secundare, ca polimerizarea, izomerizarea etc. De asemenea, în cazul olefinelor cu temperatură de fierbere ridicată, se poate îndepărta apa din amestecul de reacție prin distilare azeotropă cu benzen sau toluen.

Reacția de eliminare a apei din alcooli are loc foarte bine și în fază gazoasă, la temperatura de 300—400°C, catalizată de oxid de aluminiu, fosfat de aluminiu, oxid de toriu, dioxid de titan etc. În aceste reacții, chiar la alcooli primari, sînt puțini produși secundari. S-a dovedit că prin utilizarea oxidului de aluminiu reacțiile de transpoziție nedorite pot fi aproape în totalitate evitate, dacă centrii acizi ai catalizatorului sînt blocați cu piperidină (vezi și modul de lucru).

Mod general de lucru pentru reacția de eliminare a apei din alcoolii secundari și terțiari și din aducți aldolici, în prezența acizilor în fază lichidă (tab. 3.26)

Alcoolii secundari se tratează cu 50% (raportat la masa alcoolului) acid fosforic 85%, alcoolii terțiari cu 20% acid oxalic anhidru sau 5% acid fosforic 85%, iar β-hidroxicetonele și β-aldehidele cu 1% iod.

Acest amestec se încălzește într-o instalație de distilare, pe baie de ulei sau baie de metal, la 120—160°C, asigurînd astfel distilarea continuă a olefinelor formate. Trebuie controlat ca să se îndepărteze numai olefinele nu și reactanții. Olefinele cu temperatură de fierbere coborîtă se distilă prin coloană Vigreux — 20 cm, iar recipientul de colectare se răcește cu apă cu gheață.

Distilatul se separă de faza apoasă într-o pîlnie de separare, se usucă pe sulfat de sodiu și se redistilă. În cazul substanțelor susceptibile de polimerizare (diene, compuși carbonilici α,β -nesaturați), se adaugă inhibitor

de polimerizare (de exemplu, hidrochinona) și se distilă, pe cît posibil, la temperaturi joase.

Metoda descrisă se aplică și la semimicropreparație.

Pentru prepararea *stirenului prin eliminarea apei din α-hidroxietilbenzen*, se va consulta: OVERBERGER, C.G. și SAUNDERS, J. H., „Org. Syntheses", col. vol. III (1955), 204.

Tabelul 3.26

Eliminarea apei din alcooli

Olefina	Substanța inițială	*p.f.*	n_D^{20}	Randament, %	Observații
Pentenă-(2)	Pentanol-(2) (alcool amilic secundar)	37°C	1,3830	70	[1]
2-Metil-butenă-(2)	2-Metil-butanol-(2) (alcool amilic terțiar)	38°C	1,3859	90	[2]
1,1-Difenileten	1,1-Difenil-etanol	$p.f._{10}$ 134°C 73°C[3]	1,6085 1,4115	70 80	
Tetrametil-etenă	2,3-Dimetilbutanol-(2)	73°C[3]	1,4115	80	
Ciclohexenă	Ciclohexanol	83°C	1,4464	80	
Ciclopentenă	Ciclopentanol	45°C	1,4223	80	
2-Metil-butenă-(1)-onă-(3)	2-Metil-butanol-(1)-onă-(3)	96°C $p.f._{100}$ 36°C	1,4432	85	Redistilat în vid și stabilizat cu 0,1 % acid acetic glacial și hidrochinonă
2-Metil-pentenă-(2)-onă-(4)	2-Metil-pentanol-(2)-onă-(4) (diaceton-alcool)	131°C	1,4425	90	Conține cca 10 % izomer
3-Metil-pentenă-(2)-onă-(4)	3-Metil-pentanol-(2)-onă-(4)	$p.f._{50}$ 63°C	1,4489	80	Redistilat și stabilizat cu 0,5 % acid acetic glacial și hidrochinonă
Butenă-(2)-al-(1) (aldehidă crotonică)	3-Hidroxibutanal (acetaldol)	102°C	1,4366	80	Redistilat și stabilizat cu 0,5 % acid acetic glacial și hidrochinonă

[1]) Constatați în spectrele în infraroșu dacă pe lîngă pentenă-2 a rezultat și pentenă-1 și dacă pentena-2 este în forma *cis* sau *trans*!
pentena-1 : 912, 994, 1642, 3083 cm^{-1};
trans-pentena-2 : 964, 1670, 3027 cm^{-1};
cis-pentena-2 : 933, 964, 1406, 1658, 3018 cm^{-1}.

[2]) Cercetați amestecul de izomeri format din 2-metil-butenă-(1), 2-metil-butenă-(2) și 3-metil-butenă-(1) pe cale gazcromatografică și apreciați proporția relativă a acestora în amestec! Separarea se face în următoarele condiții : lungimea coloanei — 1m ; suport — Kieselgur ; faza staționară — ulei de parafină ; temperatură — 20°C ; gaz purtător — hidrogen 5 l/h ; retenții relative (raportate la eter) — 2-metil-butenă-(1) : 1,0 ; 2-metil-butenă-(2) : 1,45 ; 3-metil-butenă-(1) : 0.55.

[3]) Ca primă fracție se obține o cantitate mică de 2,3-dimetil-butenă-(1) cu temperatura de fierbere 55°C.

Mod general de lucru pentru eliminarea catalitică a apei din alcooli în fază gazoasă (tab. 3.28)

Construcția aparatului

Construcția generală a aparatului este redată în fig. 3.27a. Un tub de contact *C* din sticlă Supremax (80—100 cm lungime și 3 cm diametru) sau, și mai bine, din cupru, are fixat la capătul de sus o pîlnie de picurare *A* cu robinetul *B* și tub pentru egalarea presiunii *D*, iar la capătul de jos este legat la un refrigerent descendent *E* (de exemplu, refrigerent cu serpentine, vezi fig. A.3e). Dacă tubul de contact este din cupru, refrigerentul *E* poate să fie tot din cupru și atunci se cositorește direct de tub. Recipientul *F*, cu robinetul *G*, servește la colectarea produselor lichide condensate (apa de reacție, alcool nereacționat și uneori olefine lichide). Acest recipient se răcește în plus cu gheață, dacă se obțin olefine cu temperatură de fierbere coborîtă. În acest caz, de obicei, se leagă încă un vas de captare răcit cu gheață și sare, conform 3.27 c.

Recipientul *F* poate să fie un balon cu trei gîturi care se fixează printr-unul din gîturi un tub de sifonare prevăzut cu un robinet. În caz că se formează olefine gazoase, prin deschiderea robinetului, suprapresiunea creată împinge conținutul afară din balon și astfel se pot preluera produșii, prin colectarea lor în timpul funcționării instalației. La prepararea olefinelor gazoase, recipientului *F* i se atașează un numărător de bule *H*[1]) (fig. 3.27b), urmat de un turn de uscare *I* umplut cu clorură de calciu și la capăt de colectorul *K*. Gazele ușor condensabile se culeg într-un recipient *L* răcit cu acetonă și zăpadă carbonică (fig. 3.27c). Etena și propena sînt greu condensabile și se captează într-un gazometru.

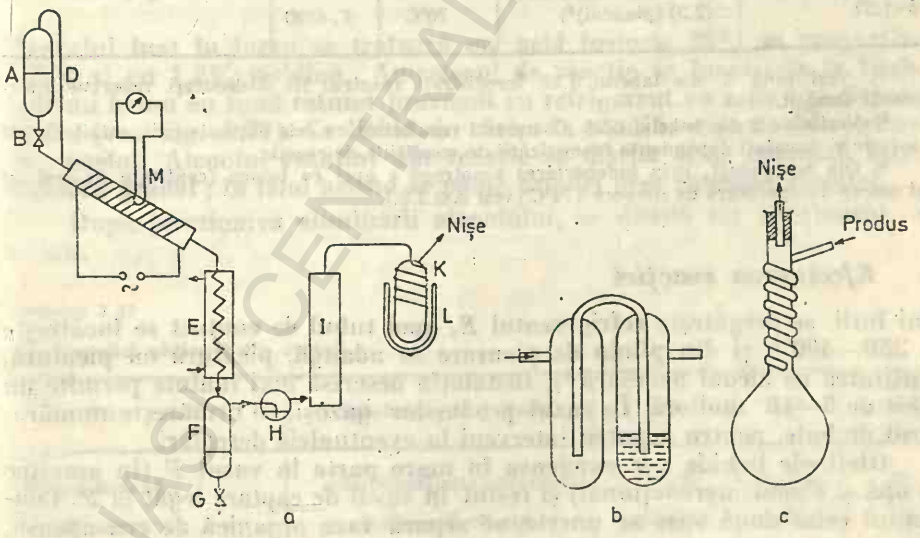


Fig. 3.27. Instalație pentru eliminarea catalitică a apei: a) schemă generală; b) numărător de bule; c) recipient de captare răcit

[1]) Se umple cu dietilester al acidului ftalic.

Tubul de contact se umple cu un catalizator sub formă de pastile (de exemplu, Leuna-Kontaktmasse 5780). Încălzirea se face cu curent electric. În mijlocul tubului se așază un termoelement *M*. Curentul electric de încălzire se reglează cu un autotransformator sau prin termocuplu (termoelement) și un regulator automat.

Tabelul 3.28

Eliminarea apei din alcooli în fază gazoasă

Olefina	Alcoolul	*p.f.*	n_D^{20}	Observații
Etenă	Etanol	—104°C		
Propenă	Propanol-(1)	—47°C		
izo-Butenă	*izo*-Butanol	—6°C		Se adaugă piperidină; amestec de izomeri: 40% *cis*. Se adaugă piperină 60% *trans*
Butenă-(1)	Butanol-(1)	—5°C		
Butenă-(2)	Butanol-(2)	2°C		
Pentenă-(1)	Pentanol-(1)	29°C	1,3758	Se adaugă piperidină
Pentenă-(2)	Pentanol-(2)	37°C	1,3808	Se adaugă piperidină [1]
2-metil-butenă-(2)	2-metil-butanol-(2) (terț-amilalcool)	38°C	1,3859	Se adaugă piperidină [2]
Ciclohexenă	Ciclohexanol	83°C	1,4464	
Ciclopentenă	Ciclopentanol	45°C	1,4223	
2,3-dimetil-butadienă-(1,3)	2,3-Dimetilbutandiol (2,3) (pinacol) [3]	70°C	1,4390	

[1]) Vezi nota 1 din tabelul 3.26. Înregistrați spectrul IR și deduceți raportul dintre izomerii formați.

[2]) Vezi nota 2 din tabelul 3.26. Comparați rezultatele cu cele obținute prin cataliză acidă în soluție și discutați dependența izomerizării de condițiile de reacție.

[3]) Din hexahidrat, prin îndepărtarea azeotropă a apei cu toluen (cantitate de trei ori mai mare). Temperatura de fierbere 174°C (vezi A.2.3.5.).

Efectuarea reacției

Mai întîi, se pregătește refrigerentul *E*, apoi tubul de contact se încălzește la 350—400°C și din pîlnia de picurare se adaugă, picătură cu picătură, cantitatea de alcool necesară [1]). Instalația descrisă mai înainte permite un debit de 5—10 mol/oră. În cazul produșilor gazoși, se urmărește numărătorul de bule, pentru a putea interveni la eventualele dereglări.

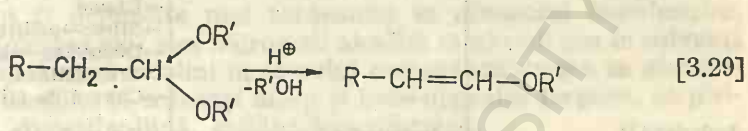
Olefinele lichide vor condensa în mare parte în vasul *F* (în amestec cu apă și alcool nereacționat) și restul în vasul de captare legat la *F*. Conținutul celor două vase se unește, se separă faza organică de cea apoasă,

[1]) Dacă există pericolul ca prin transpoziții nedorite să apară produși secundari, alcoolul se diluează cu 5—10% piperidină.

se usucă pe sulfat de magneziu și în final se fracționează pe coloană Vigreux — — 20 cm.

Se determină cantitatea de alcool netransformat, pentru a controla randamentul de conversie. Alcoolul se separă din faza apoasă prin distilare sau prin saturare cu carbonat de potasiu („salifiere").

Ca principiu, în mod analog se elimină și alcoolii din eteri. Aceste reacții de obicei, nu prezintă avantaje față de eliminarea apei din alcooli. Prin acest procedeu se obțin enoleterii din acetali:



[3.29]

Reacția este catalizată chiar cu 0,5% acid fosforic, pentru că produsul intermediar (ion de carbeniu) este sărac în energie (de ce?). Alcoolul eliminat se îndepărtează din amestecul de reacție prin distilare. În cazul în care alcoolul și eterul rezultați au puncte de fierbere apropiate (membri inferiori ai unei serii omoloage), separarea se face prin fracționare în coloană.

Reacția de obținere a eterilor enolici din acetali are loc și în faza gazoasă, în prezența oxidului de aluminiu (catalizator).

Mod general de lucru pentru prepararea enoleterilor din acetali, prin eliminarea alcoolului (tab. 3.30)

Acetalul luat în lucru se tratează cu acid fosforic 85% în proporție de 0,5% și cu 1,2% piridină. Amestecul de reacție se încălzește la fierbere într-un balon cu fund rotund prevăzut cu refrigerent cu reflux și dispozitiv Hahn (vezi fig. A.77). Ca lichid de răcire în alonjă, se poate folosi alcoolul din acetal. Alcoolul rezultat din reacție se distilă și se captează într-un cilindru gradat; în felul acesta se poate urmări ușor evoluția reacției.

După terminarea eliminării alcoolului, se distilă tot conținutul din balon.

Tabelul 3.30

Eteri enolici obținuți din acetali

Eter enolic	Substanța de pornire	*p.f.*	n_D^{20}	Randament, %
2-Etoxi-hexenă	*n*-butilmetilcetondietilcetal	135°C	1,4180	90
α-Etoxi-stiren	Acetofenon-dietilacetal	$p.f._{11}$89°C	1,5292	95
β-Metoxi-stiren	Fenilacetaldehid-dimetilcetal	$p.f._{13}$99°C	1,5620	90
1-Etoxi-ciclohexenă	Ciclohexanon-dietilcetal	160°C	1,4580	95

Tabelul 3.31

Compuşi nesaturaţi cu importanţă industrială, obţinuţi prin reacţii de eliminare, şi domeniul lor de utilizare

Produs final	Substanţa de pornire	Utilizare
Etenă	Etanol [2])	→Polietilenă →Oxid de etilenă → etilenglicol (vezi tabelul 4.29) →Etanol →Stiren→polistiren, Buna-S →Dicloretan→clorură de vinil→ Tricloretilenă →Clorură de etil (vezi tabelul 1.26)
Izobutenă [1])	Izobutanol	→Polimeri şi benzine alchilate (vezi D.4) →Poliizobutilenă →Cauciuc butilic
Butadienă	Butandiol-(1,3) Butandiol-(1,4)	→Buna
Acrilonitril [3])	Etilencianhidrină	→Poliacrilonitril (Orlon, dralon) →Buna N (Perbunan)
Ester metilic al acidului metacrilic	Acetoncianhidrină (vezi [7.124]	→Polimetacrilat de metil (piacril, plexiglas)

[1]) În industrie au importanţă mai mare procesele de piroliză şi de dehidrogenare în obţinerea olefinelor inferioare. Substanţele de pornire în aceste procese sînt hidrocarburile rezultate din prelucrarea ţiţeiului.

[2]) Procedeul este interesant numai acolo unde se obţin cantităţi mari de alcool prin fermentarea hidraţilor de carbon.

[3]) O altă posibilitate de sinteză foarte importantă constă în adiţia acidului cianhidric la acetilenă (vezi tabelul 4.18).

În mod analog se poate obţine 3-*etoxi*-1,3-*butadiena*, din *metilvinilcetonă*. Informaţii despre acest procedeu se găsesc în: DYKSTRA, H. B., *J. Amer. chem. Soc.*, **57** (1935), 2255; NAZAROV, I. N., MAKIN, S.M. şi KRUPCOV, B. K, *Z. obsc. Chim.*, **29** (1959), 3692.

Procesul de eliminare a apei din derivaţii hidroxilici este deosebit de important pentru obţinerea industrială a olefinelor şi a derivaţilor acrilici, materii prime importante pentru mase plastice şi fibre sintetice (tabelul 3.31). Totuşi, cantităţile cele mai mari de olefine cu importanţă tehnică se obţin prin dehidrogenarea şi piroliza produşilor de distilare a ţiţeiului (vezi D.6.6.).

În chimia analitică eliminarea apei prin cataliză acidă se foloseşte la determinarea cantitativă a alcoolilor terţiari în amestec cu alcooli primari şi secundari. În acest scop, amestecul de alcooli se fierbe în xilen, în prezenţa unei mici cantităţi de clorură sau iodură de zinc. În aceste condiţii, numai alcoolul terţiar suferă transformare. Cantitatea de alcool se calculează din cantitatea de apă rezultată din reacţie.

3.1.5. Reacţia de eliminare a acizilor halogenaţi din halogenurile de alchil (dehidrohalogenare)

Deşi metoda directă de obţinere a olefinelor prin eliminarea apei din alcooli este cea mai simplă, de multe ori se alege un drum mai ocolit, cum ar fi eliminarea acizilor halogenaţi din halogenurile de alchil sau distilarea esterilor acidului *p*-toluensulfonic. Acest lucru se întîmplă cînd eliminarea apei, datorită unui mecanism cu precădere *E* 1, ar duce la un amestec de olefine şi produşi de transpoziţie. Reacţiile mai sus amintite, în prezenţa bazelor tari, pot fi deplasate mai totdeauna în domeniul bimolecular.

Ca baze se folosesc mai ales hidroxizii alcalini în alcooli sau în solvenţi aprotici dipolari, alcoxizi alcalini în alcoolul corespunzător sau în dimetilsulfoxid, amide alcaline în solvenţi inerţi şi baze organice terţiare, ca piridină, chinolină, dimetilanilină, etildiciclohexilamină.

Natura bazei, solventul şi temperatura de lucru sînt specifice pentru fiecare olefină. Astfel, halogenurile de alchil primare au tendinţa de a da reacţii de substituţie şi în prezenţa hidroxizilor alcalini, în alcooli sau în alcoxizi alcalini dau ca produşi de reacţie eteri (vezi şi D.2.5.2.). În acest caz, pentru prepararea olefinelor se folosesc baze voluminoase, ca etildiciclohexilamină sau baze cu valoare pK_b ridicată, ca de exemplu, *terţ*-butiloxid de potasiu. Se lucrează la temperaturi ridicate şi, dacă este cazul, în solvenţi adecvaţi. Alchilderivaţii halogenaţi secundari şi terţiari necesită condiţii de reacţie mai puţin critice.

Grupele acceptoare de electroni activează hidrogenul din vecinătatea lor, prin faptul că măresc aciditatea legăturii C—H şi astfel, eliminarea protonului este înlesnită. Transformarea acidului β-clorpropionic în acid acrilic are loc deja în soluţie diluată de hidroxid de sodiu, iar din β-cloretilmetilcetonă şi dietilanilină se formează metilvinilacetonă (vezi şi D.3.1.6.) (formulaţi aceste reacţii).

Grupările acceptoare de electroni activează puternic poziţia β şi substituenţii de aici pot fi eliminaţi, de multe ori, chiar dacă nu sînt caracteristici pentru asemenea reacţii. Un exemplu tipic în acest sens îl constituie transformarea β-piperidin-propion-fenolului în fenilvinilcetonă şi piperidină (formulaţi această reacţie !).

Halogenurile acide, în prezenţa trietilaminei, reacţionează deja la 0°C şi se formează cetene :

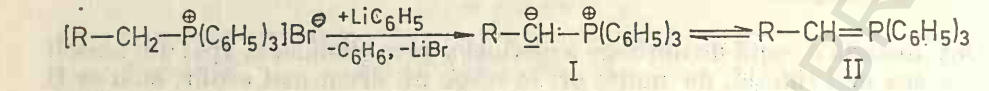
$$R-\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{CH}}-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}=O \xrightarrow[-HCl]{(C_2H_5)_3N} [R-CH=C=O] \qquad [3.32]$$

În condiţiile reacţiei, majoritatea cetenelor nu sînt stabile şi sub acţiunea catalitică a aminei dimerizează. Printr-o reacţie secundară însă, se pot capta (vezi [7.83]). Din clorurile de difenilacetil, în prezenţa trietilaminei, se obţine difenilcetena stabilă (scrieţi această reacţie !).

In mod analog, din derivaţii alifatici ai acidului clorsulfonic se obţin sulfene ($R_2C = S = O$), produşi ce pot fi izolaţi în stare liberă.

Sărurile de fosfoniu, în prezenţa bazelor, elimină atomul de hidrogen din poziţia α prin combinare cu anionul sării, de exemplu, $Br^{\ominus}$. Produşii de

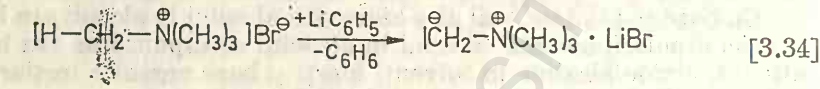
reacție, alchilfosfine sau ilide[1]), sînt substanțe stabile, importante pentru chimia preparativă:



[3.33]

Despre prepararea și folosirea alchilfosfinelor se va discuta la D.7.1.4.

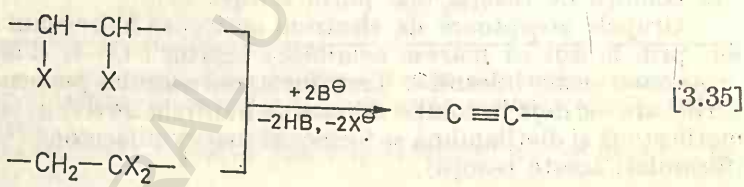
Unele săruri cuaternare de amoniu dau reacții asemănătoare cu bazele, de exemplu, cu fenoxidul de litiu se formează ilide cu azot, instabile:



[3.34]

În industrie, dehidrohalogenarea se folosește, înainte de toate, la prepararea olefinelor halogenate:
dicloretan → clorură de vinil (→ policlorură de vinil); 1,1,2,2-tetracloretan → tricloretilenă (solvent) → acid cloracetic;
ciclopentan clorurat → hexaclorciclopentadienă (→ insecticide, vezi [4.69]);
hexaclorciclohexan → 1,2,4-triclor-benzen (→ 2,4-diclor-fenol → acid 2,4-diclor-fenoxiacetic, vezi D.2.5.2.).

În principiu, în mod asemănător cu obținerea olefinelor, prin dehidrohalogenarea compușilor 1,1- și 1,2-dihalogenați, se obțin acetilene:



[3.35]

În general, fiind vorba de eliminarea a doi atomi de hidrogen, aceste reacții au loc în condiții mai severe. În majoritatea cazurilor, se folosesc suspensii de amiduri alcaline în solvenți nepolari sau soluția acestora în amoniac lichid, precum și soluții alcoolice ale hidroxidului de potasiu sau alcoxizi alcalini. Sub influența hidroxizilor alcalini și la temperatură ridicată, legătura C ≡ C are tendința de migrare în interiorul moleculei sau, prin izomerizare, să formeze alene, —C= C= C—. Din aceste motive, în obținerea alchinelor cu triplă legătură la capătul lanțului, reacția se conduce în amoniac lichid în prezența amidurii de sodiu (temperatura de lucru, sub −30°C) sau într-un solvent nepolar, de exemplu, ligroină. În acest mediu, sarea de sodiu a alchinei— (1) este insolubilă și deci nu poate participa în continuare la o altă reacție [2]). Din punct de vedere preparativ,

[1]) Ilidele sînt combinații în care un atom de carbon încărcat negativ este legat direct de un heteroatom încărcat pozitiv. Cuplarea atomului de carbon cu heteroatomul se face atît printr-o legătură atomică (il), cît și prin atracție ionică (id). Ilidele cu azot pot fi reprezentate numai prin [3.34], în timp ce, în cazul fosforului, este posibilă o lărgire a octetului. Din aceste motive, pe lîngă structura limită de forma „ilid" I, ([3.33], se poate scrie și forma „ilen" II.

[2]) În cazul alchinelor cu triplă legătură în interiorul moleculei, amidura de sodiu produce izomerizarea la alchine-(1).

este mai simplu dacă se lucrează cu hidroxid alcalin şi trietilenglicol, ceea ce nu se poate face însă în cazul combinaţiilor care conţin grupări susceptibile de reacţie cu alcalii. Izomerizarea legăturii nesaturate are şi în acest caz o mică probabilitate, dacă alchinele rezultate se îndepărtează imediat din amestecul de reacţie prin distilare.

Mod general de lucru pentru eliminarea hidracizilor din halogenurile de alchil cu etildiciclohexilamina[1]) *(tabelul 3.36)*

Într-un balon cu trei gîturi, de 250 ml, prevăzut cu deflegmator şi refrigerent (varianta A), respectiv, termometru, agitator şi refrigerent de reflux cu tub de uscare (clorură de calciu) (varianta B), se introduc 0,1 mol compus halogenat şi 0,15 mol etildiciclohexilamină. Amestecul, sub agitare puternică, se încălzeşte la 180°C. În cazul derivaţilor halogenaţi cu temperatură de fierbere joasă, încălzirea se face cu 20°C peste temperatura de fierbere. Bromurile, avînd punct de fierbere mai ridicat, sînt mai recomandate decît clorurile corespunzătoare (de ce este de dorit o temperatură de fierbere mai ridicată?)

Tabelul 3.36

Eliminarea hidracizilor din bromuri de alchil în prezenţa etildiciclohexilaminei

Olefina	Bromura de alchil (*p.f.*)	Varianta	*p. f.*	n_D^{20}	Randament, %
Hexenă-(1)	1-Brom-hexan (156°C)	A	63°C	1,3877	80
Heptenă-(1)	1-Brom-heptan (178°C)	A	93°C	1,3998	90
Octenă-(1)	1-Brom-octan (200°C)	A	122°C	1,4091	95
Decenă-(1)	1-Brom-decan	B	$p.f._{11}$52°C	1,4215	80
Dodecenă-(1)	1-Brom-dodecan	B	$p.f._{15}$96°C	1,4308	90

Dacă olefinele rezultate au temperatură de fierbere sub 130°C, ele se îndepărtează din amestec prin distilare directă (varianta A). Spre finele distilării, cînd a mai rămas doar o cantitate mică de olefine în balon, se măreşte temperatura la 230°C. După terminarea reacţiei (cca 15—20 ore), olefinele distilate se usucă pe clorură de calciu şi se redistilă pe coloană de fracţionare.

În cazul olefinelor care fierb la temperaturi peste 130°C (varianta B), amestecul de reacţie se încălzeşte timp de 20 ore sub reflux şi agitare, după care se răceşte şi se filtrează la trompă sarea de etildiciclohexilamoniu precipitată. Precipitatul se spală cu eter de petrol. Din filtrat se îndepărtează mai întîi eterul de petrol prin distilare, iar reziduul se fracţionează prin distilare în vid, pe o coloană Vigreux — 20 cm.

Etildiciclohexilamina se recuperează în ambele cazuri; în varianta B, reziduul de distilare rămas după îndepărtarea olefinelor, ce conţine în mare

[1]) Se poate folosi şi metildiciclohexilamină.

parte amină, se acidulează cu acid clorhidric diluat pînă la reacție acidă, se extrag resturile de olefine și eventual bromura nereacționată și apoi se unește cu bromura de etildiciclohexilamoniu, separată prin filtrare. Amestecul se tratează cu soluție de hidroxid de potasiu 50%, în exces, punîndu-se în libertate amina. Prelucrarea mai departe, vezi la pag. (255)

În varianta A, prelucrarea reziduului se face în mod analog : se acidulează soluția (controlul aciditătii !), se extrage cu eter, se tratează cu hidroxid de potasiu și se separă amina etc.

Mod general de lucru pentru reacția de eliminare a hidracizilor și pentru detosilare cu hidroxid de potasiu și triglicol (tab. 3.37)

Într-un balon cu două gîturi, prevăzut cu agitator, deflegmator și refrigerent descendent, se introduc 0,25 mol hidroxid de potasiu dizolvat în 60 ml etilenglicol, pentru fiecare 0,1 mol de hidrogen ce urmează să se elimine. Amestecul se încălzește pe o baie de metal la 100°C (se colorează în brun)[1]). Răcind puțin, se introduce în balon compusul halogenat sau tosilatul corespunzător și se încălzește încet, pe baie, la 200°C, temperatură la care produsul de reacție distilă și se îndepărtează din amestec. Nu se folosește termometru intern, datorită faptului că soluția concentrată de hidroxid de potasiu, la cald, atacă sticla ! Reacția poate să apară bruse prin spumare abundentă, motiv pentru care, încălzirea se face cu foarte multă grijă. De obicei, reacția se termină în 30 minute.

Tabelul 3.37

Eliminarea hidracizilor sau tosilaților cu hidroxid de potasiu și triglicol

Produs de eliminare	Substanța inițială	*p.f.*	n_D^{25}	Randament %	Observații
Hexină-(1)	1,2-Dibrom-hexan	71°C	1,3960	60	
Octină-(1)	1,2-Dibrom-octan	127°C	1,4134	60	
Decină-(1)	1,2-Dibrom-decan	$p.f._{10}$ 69°C	1,4242	80	
Dodecină-(1)	1,2-Dibrom-dodecan	$p.f._{15}$ 95°C	1,4351	80	
Fenilacetilenă	1,2-Dibrom-etilbenzen (dibromură de stiren)	143°C	1,5460	90	
Ciclohexenă	Bromciclohexan	83°C	1,4438	90	Nu se extrage cu eter! Faza organică se separă, se usucă și în final se distilă
Ciclohexadienă-(1,3)[2])	1,2-Dibrom-ciclohexan	80°C	1,4730	65	
(+)-Mentenă-$\Delta^{2\,3}$)	(−)-Mentil-tosilat	$p.f._{15}$ 56°C	1,4506	85	Se distilă pe sodiu metalic

[1]) Volumul balonului trebuie să fie de cel puțin două ori mai mare decît volumul amestecului de reacție.

[2]) Produsul conține 10—15% ciclohexadienă-(1,4).

[3]) Urmăriți polarimetric (vezi A.3.5.) conținutul în mentenă-Δ^2 (mentenă-Δ^2 : $[\alpha_D^{20}] = +132°$; mentenă-Δ^3 : $[\alpha_D^{20}] = +110°$, măsurate pe substanță).

Produsul de reacţie se separă de apă (rezultată din reacţii secundare şi existentă în solvent); stratul apos se extrage cu eter. Fazele organice se unesc şi se usucă pe sulfat de sodiu. După îndepărtarea eterului (distilare), produsul de reacţie se distilă prin fracţionare.

Metoda descrisă se aplică şi în semimicropreparaţie. În acest caz, evident, se renunţă la agitare şi se lucrează într-un aparat de distilare simplu.

Alte exemple pentru reacţii de eliminare a hidracizilor:

Dietilacetal-cetenă, din dietilacetal-bromacetaldehidă: McELVAIN, S. M. şi KUNDIGER, D., „Org. Syntheses", Coll. vol. III (1955), 506;

Dietilacetal-acroleină, din β-clorpropionaldehidacetal: WITZEMANN-E. J., EVANS, W. L., HASS, H., şi SCHROEDER, E. F., „Org. Synthe, ses", Coll. vol. II;

2-*Viniltiofen*, din 2-(1-cloretil)-tiofen: ENNERSON, W. F. şi PATRICK T. M., „Org. Syntheses", Coll. vol. IV (1963), 980.

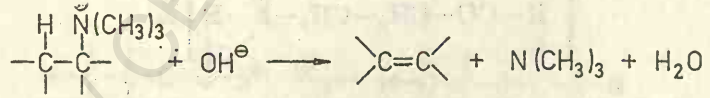
Exemple de preparare a alchinelor prin eliminarea acidului bromhidric cu hidroxid de potasiu şi alcool:

Acid acetilen-dicarboxilic, din acid mezo-dibromsuccinic: ABBOTT, T. W., ARNOLD, R. T. şi THOMPSON, R. B., „Org. Syntheses", Coll. vol. II (1943), 10;

Acid fenil-propiolic, din esterul etilic al acidului α, β-dibromcinamic: ABBOTT, T. W., „Org. Syntheses", Coll. vol. (1943), 515.

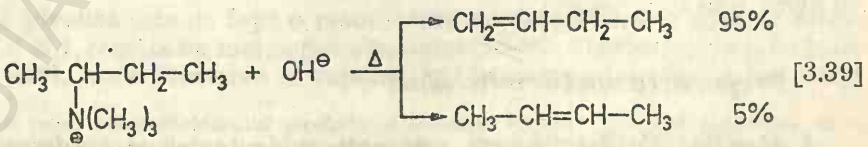
3.1.6. Eliminarea trialchilaminei din baze cuaternare de amoniu (degradarea Hofmann[1])

Prin alchilarea aminelor în prezenţa unui exces de agent de alchilare (de exemplu, iodură de metil sau dimetil sulfat) se obţin săruri cuaternare de amoniu, care se transformă în bazele respective prin tratarea lor cu oxid umed de argint. Bazele cuaternare de amoniu, prin încălzire (descompunere termică) sau prin evaporarea soluţiilor apoase, dau alchene (olefine), amine terţiare şi apă:



[3.38]

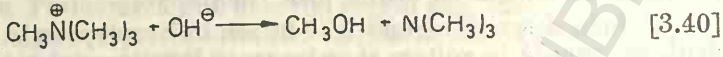
Dacă molecula conţine mai mulţi atomi de hidrogen în poziţia β, această reacţie, cu mecanism bimolecular, decurge adesea după regula lui Hofmann, de exemplu:



[3.39]

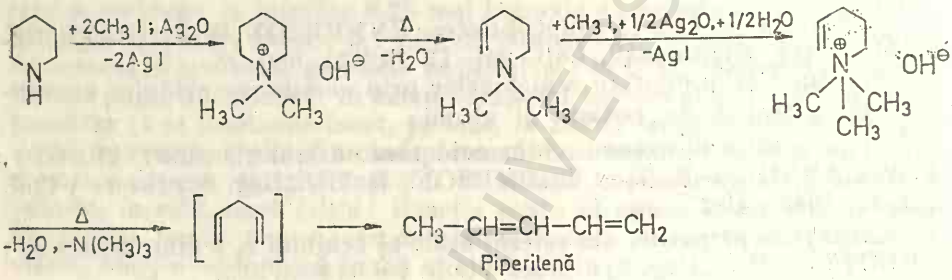
[1]) A nu se confunda cu degradarea Hofmann a amidelor!

Dacă însă nu există atom de hidrogen în poziţie β, în locul eliminării, apare reacţia de substituţie, de exemplu :



[3.40]

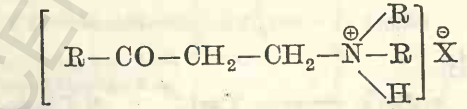
Degradarea Hofmann este des folosită pentru identificarea structurii produşilor naturali cu azot (alcaloizi). Principiul acestei identificări constă în tratarea aminei cu exces de iodură de metil, în urma căreia are loc cuaternizarea aminei (metilare exhaustivă) şi se cercetează alchena rezultată din piroliza aminei alchilate. Pe această cale a fost determinată structura piperidinei (Hofmann) :



[3.41]

Lucrări clasice în acest sens (de exemplu, obţinerea ciclooctatetraenei prin degradarea pseudopelletierinei) se pot găsi în cartea lui R. Willstätter.

Degradarea Hofmann este folosită adesea în laborator, pentru obţinerea olefinelor cu o anumită structură (de exemplu, legătură dublă la capătul lanţului) în condiţii nu prea severe. În unele cazuri, nici nu este nevoie de transformarea în baze cuaternare de amoniu, clorhidraţii transformîndu-se direct în alchene, prin încălzire la 100—150°C. Astfel, din sărurile bazelor Mannich, avînd forma



se obţin, prin încălzire, direct vinilcetone (vezi D.7.2.5.). Descompunerea poate să aibă loc şi în timpul distilării cu vapori de apă. Această eliminare relativ uşoară se explică prin faptul că produsul de reacţie conţine un sistem de electroni conjugaţi săraci în energie. Formulaţi un exemplu în acest sens !

Prepararea metilvinilcetonei

Atenţie! **Metilvinilcetona este extrem de toxică şi lacrimogenă, în special în stare uscată. Se lucrează sub nişă !**

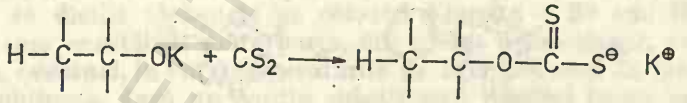
1 mol clorhidrat de 1-dimetilamino-3-butanonă sau clorhidrat de 1-dietilamino-3-butanonă[1]) se dizolvă într-o cantitate mică de apă (cantitate minimă de apă necesară pentru dizolvare) și se tratează cu 1 g hidrochinonă și 1 ml acid acetic glacial. Amestecul se adaugă prin picurare (timp de 1—2 ore, sub agitare) la 250 ml dietilester al acidului ftalic care joacă rol de agent termic intern, aflat într-un balon cu trei gîturi (1 l capacitate), prevăzut cu agitator, pîlnie de picurare, termometru intern și deflegmator cu refrigerent descendent. Conținutul balonului în timpul picurării reactantului trebuie să fie încălzit la 160°C. Metilvinilcetona rezultată din reacție se îndepărtează prin distilare împreună cu apa de reacție. Recipientul de captare se leagă la vid prin intermediul unui vas tampon și se răcește cu gheață, iar pentru stabilizarea metilvinilcetonei, tot aici, se mai adaugă 0,5 g hidrochinonă în 0,5 ml acid acetic glacial.

După terminarea reacției, distilatul se saturează cu carbonat de potasiu, se separă metilvinilcetona și apoi se usucă pe sulfat de sodiu, urmată de distilare în vid[2]). Pentru distilare se adaugă hidrochinonă, atît în balonul de distilat, cît și în recipientul de captare a produșilor (0,5 g hidrochinonă în 0,5 ml acid acetic glacial). În plus, recipientul de captare se răcește cu amestec de sare-gheață. Temperatura de fierbere la 100 torr este 33°C; randament 80%.

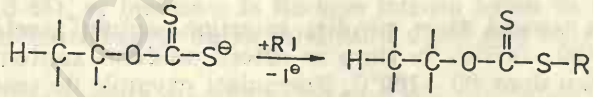
Prepararea *hexenei-(1) din n-hexilamină prin degradare Hofmann*, vezi în : COPE, A. C. și TRUMBULL, E. R., *Org. Reactions*, **11** (1960), 381.

3.2. Eliminare cis pe cale termică

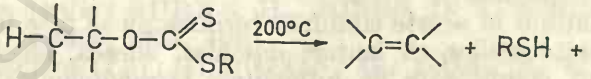
Principiul reacției de eliminare *cis* se poate urmări pe exemplul clasic al reacției Ciugaev ; se prepară mai întîi xantogenatul de potasiu din alcoxid de potasiu și sulfură de carbon ([3.42a]), apoi, prin alchilarea acestei sări (de obicei, cu iodură de metil), se obține esterul alchilic al acidului xantogenic (b), care prin încălzire se descompune în alchenă, mercaptan alchilic și oxisulfură de carbon (c) :



[3.42a]



[3.42b]



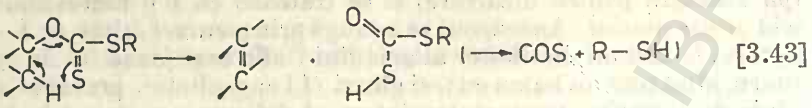
[3.42c]

Această piroliză este de fapt o reacție monomoleculară, dar contrar mecanismului $E1$, reacția nu merge pe calea ionului liber, ci printr-o stare de tranziție ciclică, unde formarea și ruperea legăturilor se face în același timp.

[1]) Se poate folosi clorhidratul precipitat din reacția Mannich fără altă prelucrare. Dacă se folosește baza Mannich pură, mai întîi se face neutralizarea cu HCl echimolar.

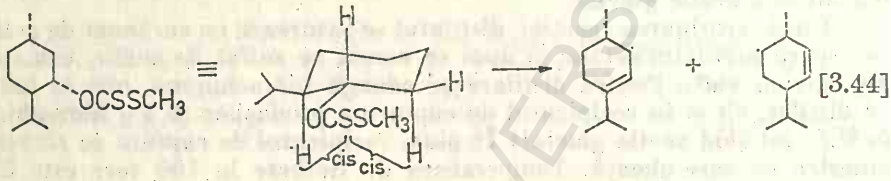
[2]) Temperatura de distilare trebuie să fie pe cît posibil de coborîtă. Folosind o trompă de apă, se coboară temperatura de distilare sub temperatura camerei.

Structura ciclică a stării de tranziție, din punct de vedere steric, favorizează desfășurarea reacției de eliminare *cis* (sin) :



[3.43]

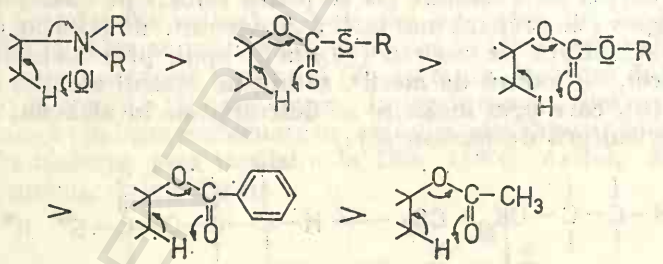
Astfel, printr-o eliminare Ciugaev, din (—)-mentol se obține în proporție de 66% mentenă-3 și 34% mentenă-2, ceea ce se explică prin eliminare *cis*, dat fiind că la atomul de carbon 4 nu există atom de hidrogen în poziția trans față de grupa OH :



[3.44]

Comparați aceste rezultate cu o eliminare bimoleculară, de exemplu, în cazul mentiltosilatului (D.3.1.3.) !

Rezultate asemănătoare se obțin și prin piroliza altor esteri, de exemplu uretani, esteri ai acizilor carbonici și carboxilici, aminoxizi (eliminare Cope). Tendința de a da reacții de piroliză scade în ordinea următoare :



Ținînd seama de această serie, piroliza esterilor acidului acetic necesită temperaturi de 400—500°C, în timp ce esterii acidului xantogenic 120—200°C și aminoxizii doar 80—160°C. Formulați exemple de reacții pentru fiecare grupă de substanțe!

Ruperea lanțului în aceste eliminări termice nu se face în mod unitar. În cazul combinațiilor cu lanțuri deschise, adesea, efectele sterice (conformație) sînt compensate de influențele termodinamice, proporția diferiților produși de reacție avînd o distribuție statistică (vezi și nota de la pagina 244). În piroliza 2-butilacetatului, de exemplu, se obține 51% butenă-1 și 49% butenă-2.

În combinațiile ciclice, conformația poate să aibă rol hotărîtor. Dacă din punct de vedere al conformației sînt posibile două căi, reacția va urma calea care duce la produși mai stabili din punct de vedere termodinamic. De exemplu, din acetatul de 1-butilciclohexil, rezultă 75% 1-metilciclohexenă-(1) și 25% metilenciclohexan.

Deşi esterii acidului acetic necesită condiţii mai drastice de piroliză, acetaţii sînt foarte des folosiţi ca materii prime pentru piroliză, datorită faptului că se obţin foarte simplu şi pentru că rezultă foarte puţini produşi secundari sau de izomerizare a dublei legături. Astfel, din *n*-alchilacetaţi se obţin olefine-1, relativ foarte pure. Acetatul de terţ-butiletilcarbinol, de exemplu, furnizează 77% produşi normali de eliminare (2,2-dimetilpentenă-3) şi numai 7% produşi de transpoziţie, în timp ce la reacţia de eliminare prin cataliză acidă în soluţie, apar izomerizări chiar în scheletul de bază (vezi 3.25). Grupele nitril, metoxi, nitro sau mai multe grupări esterice nu deranjează mersul reacţiei şi astfel este posibilă obţinerea nitrililor, esterilor şi nitroderivaţilor α, β-nesaturaţi din derivaţi α sau β-aciloxi. Dienele cu legături duble conjugate reacţionează foarte bine. Acetaţii alcoolilor secundari şi terţiari reacţionează practic total în domeniul de temperatură 400—500°C, în timp ce la acetaţii alcoolilor primari în aceste condiţii se observă, adeseori, cantităţi mari de substanţă nereacţionată.

Mod general de lucru pentru piroliza acetaţilor (tabelul 3.45)

Piroliza se efectuează într-un aparat de tipul celui din fig 3.28. Tubul de piroliză se umple cu material de umplutură sau bucăţi de porţelan. La dispozitivul *D* (fig. 3.28) se leagă un tub în formă de T, prin care se va introduce, în timpul reacţiei, un curent slab de azot sau bioxid de carbon. Ca recipient colector *F*, se va folosi un vas răcit cu amestec de gheaţă şi sare de bucătărie, ca în fig. 3.28 b. Tubul de piroliză se încălzeşte la 400—500°C. O precizie riguroasă în ceea ce priveşte temperatura nu este necesară; de regulă, la acetaţii primari se preferă limita superioară, iar la acetaţii secundari, cea inferioară. După aceasta, se spală tubul cu un curent de azot sau bioxid de carbon, urmată de picurarea acetatului în tub, în flux de gaz inert, cu viteza de 2—5 ml/min. Produsul cules în vasul *F* se spală de două ori cu apă, se neutralizează cu soluţie diluată de hidroxid de sodiu şi se mai spală încă o dată cu apă. După uscare pe sulfat de magneziu sau de sodiu, se distilă alchenele pe coloană Vigreux — 20 cm. Reziduul de distilare, care constă, în mare parte, din acetat nereacţionat, se distilă de asemenea, eventual, în vid (temperaturile de fierbere, vezi în tabelul 7.45). Olefinele obţinute, dacă nu conţin substituenţi reactivi (toate cele înşirate în tabelul 3.45), se încălzesc la fierbere într-un balon cu reflux în prezenţă de sodiu metalic. Fracţionarea produsului final este necesară în orice caz.

Tot prin această metodă se prepară şi următoarele substanţe : *Acrilonitril, ester acrilic* : BURNS, H., JONES, D. T. şi RITCHIE, P. D., *J. chem. Soc. London*, **1935**, 400 ;
1-cian-butadienă-(1,3) : GUDGEON, H., HILL, R. şi ISAACS, E., *J. chem. Soc. London*, **1951**, 1926 ;
Cetone α, β-nesaturate, din α-acetoxicetonă : COLONGE, J. şi DUBIN, J. C., *Bull. Soc. chim. France*, **1960**, 1180.

Exemple pentru eliminarea Ciugaev la alcooli secundari foarte ramificaţi, de tipul metil-terţ-butilcarbinolului, se găsesc în : NACE, H.R., *Org. Reactions*, **12** (1962), 57.

Tabelul 3.45

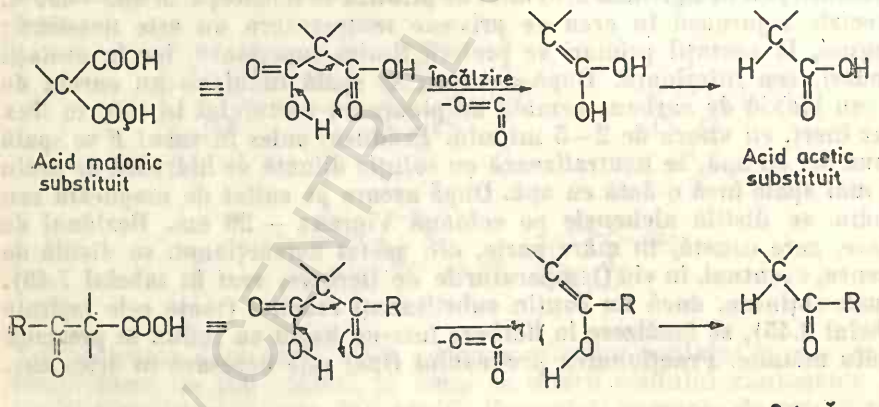
Olefine obținute prin piroliza acetaților

Olefina	Substanța inițială	*p.f.*	n_D^{20}	Randament, %
Hexenă-(1)	*n*-Hexilacetat	63°C	1,3877	66
Heptenă-(1)	*n*-Heptilacetat	93°C	1,39988	72
Octenă-(1)	*n*-Octilacetat	122°C	1,4091	77
Mentenă[1])	(—)-Mentilacetat	$p.f._{22}$67°C	1,4596	88

[1]) Amestec de izomeri (+)-mentenă-3 și (—)-mentenă-2. Urmăriți polarimetric (vezi și A.3.5.) compoziția amestecului și comentați rezultatele ! Rotațiile specifice pentru componenții puri sînt date în nota 2, tabelul 3.37.

Prepararea *metilenciclohexanului* prin descompunere Cope : COPE, A. C. și CIGANEK, E., *Org. Syntheses*, **39** (1959), 40.

Printr-un mecanism ciclic asemănător celui observat la piroliza esterilor, decurg și o serie de alte reacții, cum este decarboxilarea acidului malonic și a β-cetocarboxilic. Și în aceste reacții este vorba de formarea pirolitică a unor alchene, care aici sînt derivați enolici instabili și se transformă rapid într-o formă cetonică mai săracă în energie. Acizii β-cetocarboxilici sînt stabili numai atunci cînd nu pot da naștere la enoli, cum este cazul acidului camforic, unde regula lui Bredt[1]) nu permite obținerea legăturii duble enolice :

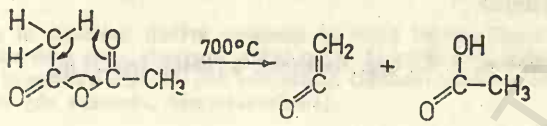


[3.46]

[1]) Regula lui Bredt : nu pot exista compuși biciclici cu o dublă legătură la locul de ramificare de la care pornește puntea. O asemenea dublă legătură ar crea tensiuni mari în sistem.

Datorită faptului că bioxidul de carbon eliminat prin decarboxilare este deosebit de sărac în energie, aceste reacţii de descompunere au loc deja la temperatura camerei (acid malonic, 140—160°C, acizi β-cetonici, sub 100°C). Efectuarea acestor reacţii în scopuri preparative, vezi la D.7.1.5.3.

În mod analog are loc şi piroliza anhidridei acetice, dînd cetenă :



[3.47]

Cetena se poate obţine şi prin descompunerea termică a acetonei :

$$CH_3-CO-CH_3 \longrightarrow CH_2=C=O + CH_4 \qquad [3.48]$$

Ambele procedee sînt folosite în tehnică. În legătură cu reacţiile cetenelor, vezi D.7.1.5.5. şi D.7.1.7.

3.3. Bibliografie

Despre mecanismul reacţiilor de eliminare

Banthorpe, D. V., „Elimination Reactions", Elsevier Publ. Comp., Amsterdam/London/New York, 1963.

Bunnett, J. F., *Angew. Chem.*, **74** (1962), 731—741.

Ingold, C., *Proc. chem. Soc. London*, **1962**, 265—274.

Saunders jr., W. H., în : Patai, S., „The Chemistry of Alkenes", Interscience Publishers, London/New York/Sydney, 1964.

Sicher, J., *Angew. Chem.*, **84** (1972), 177.

Sinteza olefinelor

Houben-Weyl. vol. V/1b, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1972.

Levina, R. Ja. şi Skvarcenko, V. R., *Usp. Chimii*, **18** (1949), 515—545.

Eliminarea Hofmann şi Cope

Cope, A. C. şi Trumbull, E.R., *Org. Reactions*, **11** (1960), 317—493.

Eliminarea Ciugaev

Nace, H. R., *Org. Reactions*, **12** (1962), 57—100.

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Sinteza acetilenelor

Jacobs, T. L., *Org. Reactions*, **5** (1949), 1—78.
Levina, R. Ja. şi Viktorova, E. A., *Reakcii i Metody Issledovanija org. Soedinenij*, **7** (1951), 7—98.
Franke, W. şi alţii, *Angew. Chem.*, **72** (1960), 391—400.
Kobrich, G., *Angew. Chem.*, **77** (1965), 75.

Prepararea cetenelor

Hanford, W. E. şi Sauer, J. C., *Org. Reactions*, **3** (1946), 108—140.

Despre stereochimia aliciclurilor

Eliel, E. L., „Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen", Verlag Chemie G.m.b.H., Weinheim/Bergstr., 1966.
Barton, D. H. R., *J. Chem. Soc. London*, **1953**, 1027—1040.
Nazarov, I. N şi Bergel'son, L. D., *Usp. Chimii*, **26** (1957), 3—44.
Lau, H. H., *Angew. Chem.*, **73** (1961), 423—432.

4. Reacţii de adiţie la legătura C—C multiplă neactivată

Legăturile C—C duble şi triple sînt mai bogate în energie decît cele simple şi reactivitatea lor este simţitor mai ridicată. Polarizabilitatea legăturilor π este mare şi legăturile C—C multiple dau uşor reacţii cu reactanţi electrofili, ele însăşi avînd proprietăţi nucleofile (bazice) pronunţate. Legăturile C=C şi C≡C însă, exercită un efect inductiv (negativ) asupra grupărilor din jur [1]), ceea ce face să fie posibil şi un atac din partea reactanţilor nucleofili.

În cazul olefinelor cu duble legături neconjugate predomină, în general, caracterul nucleofil, în timp ce la acetilene, caracterul electrofil este mai pronunţat. Evident, realizînd anumite condiţii de reacţie, este posibil să aibă loc şi reacţia mai puţin probabilă.

Atît legăturile duble, cît şi cele triple pot reacţiona şi prin mecanism radicalic.

Majoritatea din reacţiile amintite mai sus decurg ca *reacţii* de adiţie. Se deosebesc următoarele tipuri de reacţie:

a) adiţie electrofilă (simbol ADE),
b) adiţie nucleofilă (simbol ADN),
c) adiţie radicalică (simbol ADR).

Substituenţii cu efect mezomer negativ ($-M$), ca grupele carbonil, nitril, nitro, micşorează densitatea electronică în legătura dublă (olefine

[1]) Vezi şi [C.35a]. Efectul $-I$ al legăturii C≡C determină labilizarea atomilor de hidrogen din acetilenă, făcînd posibilă formarea sărurilor.

sărace în electroni), iar substituenții cu efect + *M*, ca NR_2, OR sau OH, dimpotrivă, o măresc (olefine bogate în electroni). În ambele cazuri, polaritatea legăturii duble crește. Substituenții cu efect $-M$ activează legătura dublă pentru reacțiile cu reactivi nucleofili și conduc la reacții de tipul celor discutate în D.7.4. (compuși carbonilici vinilogi), în timp ce substituenții cu efect $+M$ favorizează reacțiile cu reactivi electrofili și vor da reacții de substituție la atomul de carbon 2 din legătura dublă (enamine, vezi D.7.1.5.5. și condensarea acidă a aldolilor, D.7.2.).

Olefinele bogate în electroni (foarte pregnant în cazul tetraaminoetenelor *N*-alchilate) au tendință foarte mare de a ceda electroni, astfel încît, de multe ori, funcționează ca transportori de electroni și în solvenți organici sînt reducători. Olefinele sărace în electroni, în schimb, sînt agenți de oxidare (de exemplu, tetracianetilenă).

4.1. Adiție electrofilă la olefine și acetilene

4.1.1. Adiția electrofilă ca relație acid-bază

Adiția electrofilă la olefine poate fi considerată ca o reacție acid-bază, unde olefinele constituie baza, iar reactanții acidul. O serie de acizi protonici și acizi Lewis pot fi reactanți de adiție la dubla legătură, de exemplu, acizi halogenați, acid sulfuric, acid azotic, $H_3O^{\oplus}$, halogeni, combinații interhalogenice [1]), acizi hipohalogenoși etc.

Halogenii liberi sînt acizi Lewis potențiali, dat fiind că, prin dizolvare în solvenți electrofili sau prin catalizatori, pot fi polarizați (vezi D.4.1.2.).

Cele mai importante reacții de adiție la legătura dublă sînt redate în tabelul 4.1.

Folosind accepția reacției acid-bază, viteza adiției nucleofile va fi cu atît mai mare, cu cît reactivul este mai acid (mai exact, mai electrofil) și cu cît olefina este mai bazică (mai nucleofilă). Deci, substituenții cu efect $+M$ și $+I$, mărind densitatea de electroni în legătura dublă, cresc și reactivitatea olefinei (vezi C.4.). Substituenții cu efect $-M$ și $-I$, în schimb, reduc bazicitatea legăturii duble și astfel și reactivitatea olefinei. Din date experimentale s-a dedus următoarea serie a olefinelor cu bazicitate crescîndă :

$$Cl-CH=CH_2 \approx HOOC-CH=CH_2 < CH_2=CH_2 < Alk-CH=CH_2$$

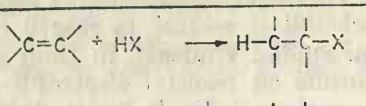
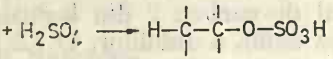
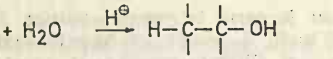
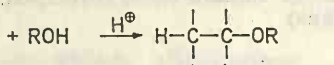
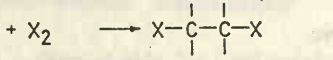
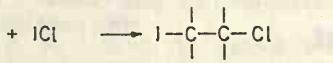
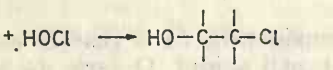
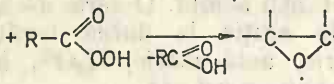
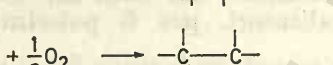
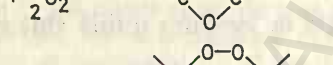
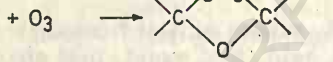
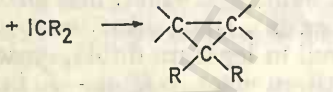
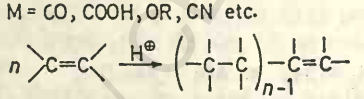
$$< \begin{matrix} Alk \\ Alk \end{matrix}\!\!>\!C=CH_2 < \text{C}_6\text{H}_6 < Alk-CH=CH-Alk < \begin{matrix} Alk & Alk \\ Alk & Alk \end{matrix}\!\!>\!C=C \qquad [4.2]$$

Reactivitatea reactanților crește odată cu mărirea acidității de exemplu, în seria acizilor halogenați : $HF \ll HCl < HBr < HI$, iar în seria halogenilor, $I_2 < Br_2 < Cl_2$. Reactivitatea crește în prezența catalizatorilor electrofili, ca $AlCl_3$, $ZnCl_2$ și BF_3 (vezi [4.3]).

[1]) Compuși interhalogenici : ICl, BrCl etc.

Tabelul 4.1.

Adiţii electrofile importante la legătura dublă C=C

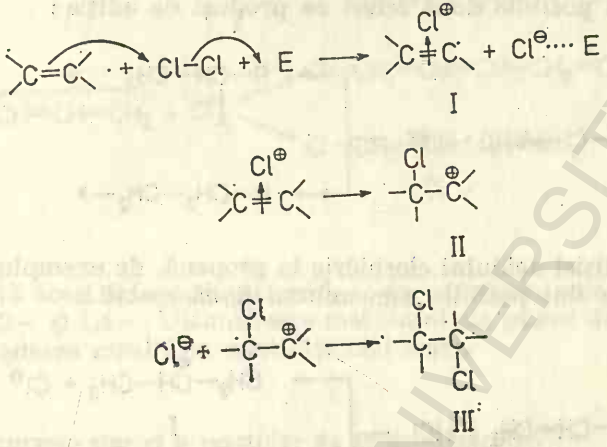
	Adiţia HCl, HBr, HI, H_2SO_4 duce la formarea halogenurilor de alchil, respectiv, esteri acizi ai acidului sulfuric.
	
	Hidratare acidă
	Adiţia alcoolilor
	Adiţia halogenilor şi a compuşilor interhalogenici
	
	Adiţia acizilor hipohalogenoşi
	Epoxidare şi hidroxilare
	
	
	Ozonizare
	Adiţia carbenelor cu formarea ciclopropanilor (vezi D.8.4.5.)
	Sinteze dien (Diels-Alder)
	Polimerizare cationică

4.1.2. Mecanismul adiţiei electrofile

Se presupune că prima etapă în reacţiile electrofile este formarea unei legături mai labile între sistemul de electroni π şi reactantul acid ([4.3], I). De fapt, este vorba de formarea unui complex intermediar π sau, cum se mai numeşte, complex de transfer de sarcină. Acest complex se formează şi în reacţiile hidrocarburilor aromatice (vezi D.5.1.1.); dovadă în acest sens stau benzile de absorbţie caracteristice în domeniul UV. Formarea

acestor complecși se poate observa prin culoarea închisă a soluțiilor de iod sau $AlCl_3$ în hidrocarburi aromatice.

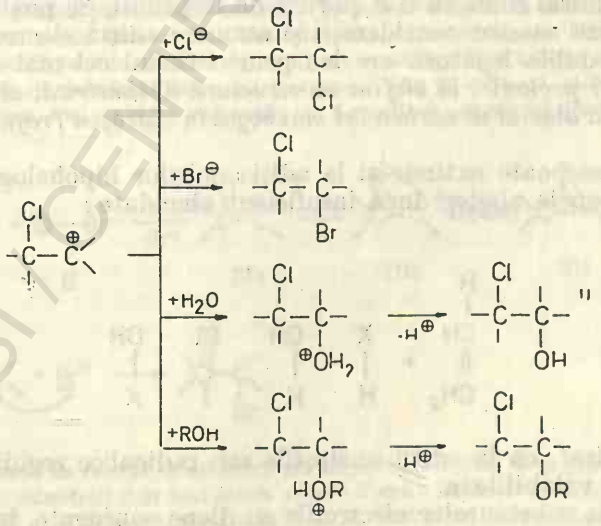
Într-o etapă următoare, rapidă, ionul de carbeniu adiționează partenerul nucleofil prezent în amestecul de reacție și se formează produsul final ([4.3], III). Adiția clorului se poate formula în felul următor (E fiind un partener electrofil polarizant, de exemplu solvent; catalizatori, ca $AlCl_3$, BF_3 etc.) :



[4.3]

În cazul derivaților aromatici clorurarea electrofilă decurge analog pînă la formarea ionului de carbeniu (II). Și în acest caz (substituție electrofilă la compuși aromatici), deci, se pot aplica considerațiile unei reacții acid-bază.

Mecanismul presupus în două trepte a fost dovedit de experiențele care arată că în etapa a doua și alți reactanți nucleofili pot intra în concurență în reacția cu cationul, de exemplu, la adiția clorului la olefine, apa și alcoolul, dacă reacția se desfășoară în prezența bromurii de sodiu :



[4.4 a]

[4.4b]

[4.4c]

[4.4d]

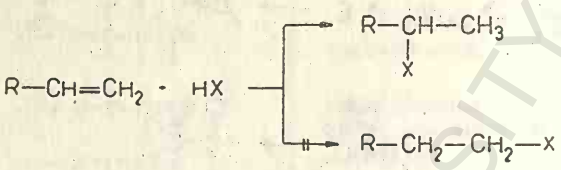
[1]) Corespunde adiției acizilor hipocloroși.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În ce măsură participă fiecare reactant nucleofil la reacție, depinde de reactivitatea lor, de concentrația din soluție. Prin alegerea corespunzătoare a condițiilor de reacție este posibilă selectivizarea reacției (de exemplu, prin concentrație).

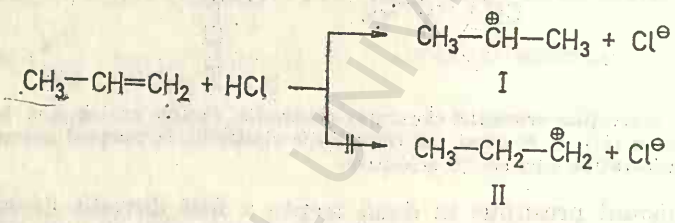
Adiția celorlalți reactanți electrofili, din tabelul 4.1, se poate formula tot printr-un mecanism în două trepte.

Dacă are loc adiția unui reactiv nesimetric la o olefină substituită tot nesimetric, sînt posibile două feluri de produși de adiție:



[4.5]

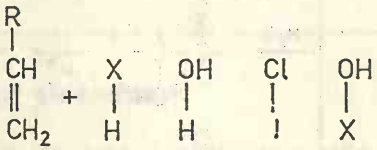
În cazul adiției acidului clorhidric la propenă, de exemplu, în prima etapă de reacție sînt posibile concomitent două reacții:



[4.6]

Datorită efectului $+I$ al celor două grupe metilice, cationul I este mai stabil decît cationul II și se va forma în concentrație mai mare. În aceste condiții, produsul final va fi o clorură de izopropil. Se poate formula și o regulă pe baza acestor considerații și anume: adiția electrofilă a acizilor protonici la dubla legătură are loc prin cationul cel mai stabil sau: *în adiția acizilor protonici la olefine cu structură nesimetrică, atomul de hidrogen se leagă la atomul de carbon cel mai bogat în hidrogen (regula lui Markovnikov).*

Regula se poate extinde și la adiția acizilor hipohalogenoși; totuși, aici apar și unele abateri încă insuficient elucidate:

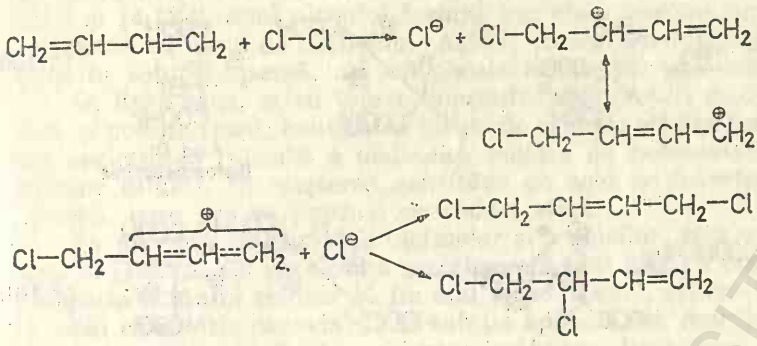


[4.7]

Trebuie precizat, că la adiții nucleofile sau radicalice regula lui Markovnikov nu are valabilitate.

În reacția substanțelor electrofile cu diene conjugate, în prima etapă se formează un ion de carbeniu cu sarcină delocalizată care, în etapa urmă-

toare, poate adiționa partenerul nucleofil atît la atomul de carbon 2, cît și la 4, de exemplu :



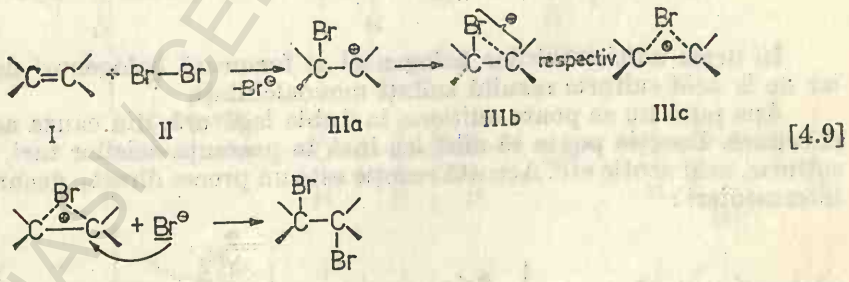
[4.8a, b]

Datorită acestui fapt, în general, se formează un amestec de produși de adiție 1,2— și 1,4—. Ultimul este mai stabil din punct de vedere termodinamic și adesea rezultă în cantități mai mari.

4.1.3. Desfășurarea sterică a reacțiilor de adiție electrofilă

Deși produsul intermediar în reacțiile de adiție este un ion de carbeniu, care, pe baza celor cunoscute din substituția nucleofilă, nu reacționează stereoselectiv, adiția electrofilă are totuși caracter de *adiție trans* [1]).

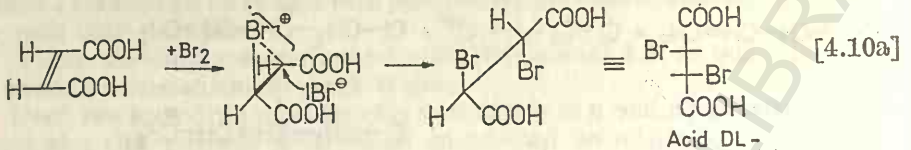
Trecerea ionului de carbeniu în forma trigonală, plană (ceea ce ar duce la reacție nestereospecifică ; vezi și D.2.1.1.) este împiedicată de substituția intramoleculară (temporară), survenită în urma grefării partenerului cationic, în prima treaptă de reacție ([4.9], IIIa). Reacția continuă prin stările intermediare fixe din punct de vedere steric, IIIb și IIIc, menținînd configurația stării inițiale. Efectul de menținere a configurației inițiale la partenerii de reacție crește odată cu polarizabilitatea lor și anume : H≪ Cl <Br <I. Adiția celui de al doilea anion se petrece, mai mult sau mai puțin, ca o reacție S_N2, atacul fiind din „spate" :



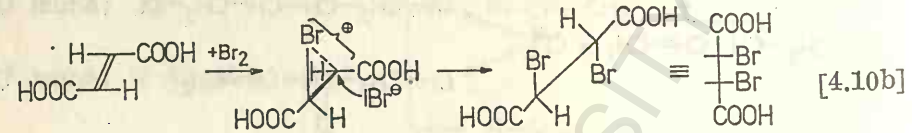
[4.9]

[1]) Pentru produșii de reacție, acest lucru are importanță numai dacă prin adiție rezultă doi atomi de carbon asimetrici și în felul acesta rotația liberă a legăturii C—C este împiedicată. Există și unele adiții electrofile *cis*, tratate în D.4.1.6. Vezi și DEWAR, M.J.S. și FAHAY, R. C., *Angew. Chem.*, **76** (1964), 320.

Astfel, acidul maleic adiționează brom și rezultă, cu un randament de 80 %, acid dibromsuccinic racemic, iar acidul fumaric, prin aceeași adiție, dă acid mezo-dibromsuccinic :

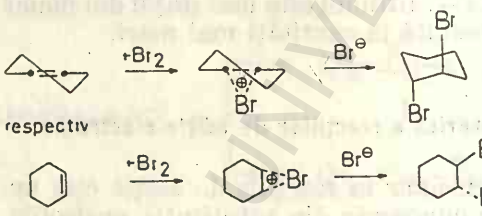


[4.10a]



[4.10b]

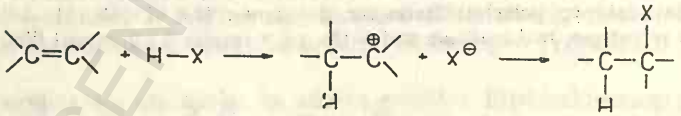
În cazul ciclohexenei, pornind de la cele două forme *trans*, posibile, se obține de obicei numai cea bis-axială (vezi fig. 3.18) :



[4.11]

4.1.4. Adiția acizilor protonici și a apei la olefine și acetilene

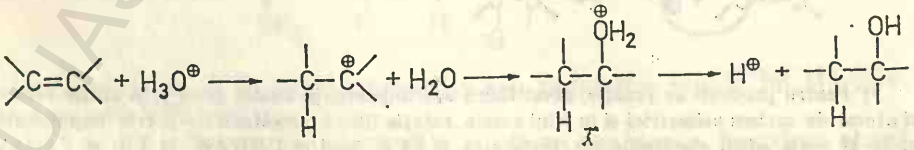
Adiția acizilor tari (acizi halogenați, acid sulfuric etc.) la dubla legătură, după cum s-a văzut în D.4.1.2., are loc după un mecanism în două trepte, în prima fază având loc adiția protonului, iar în treapta a doua reacția cu anionul :



[4.12]

În urma adiției acizilor halogenați se formează halogenuri de alchil, iar de la acid sulfuric rezultă sulfați monoalchilați.

Apa pură nu se poate adiționa la dubla legătură, din cauza acidității ei reduse. Reacția poate să aibă loc însă în prezența acizilor tari, ca acid sulfuric, acid azotic etc. Această reacție este un proces direct, decurge fără intermediari :

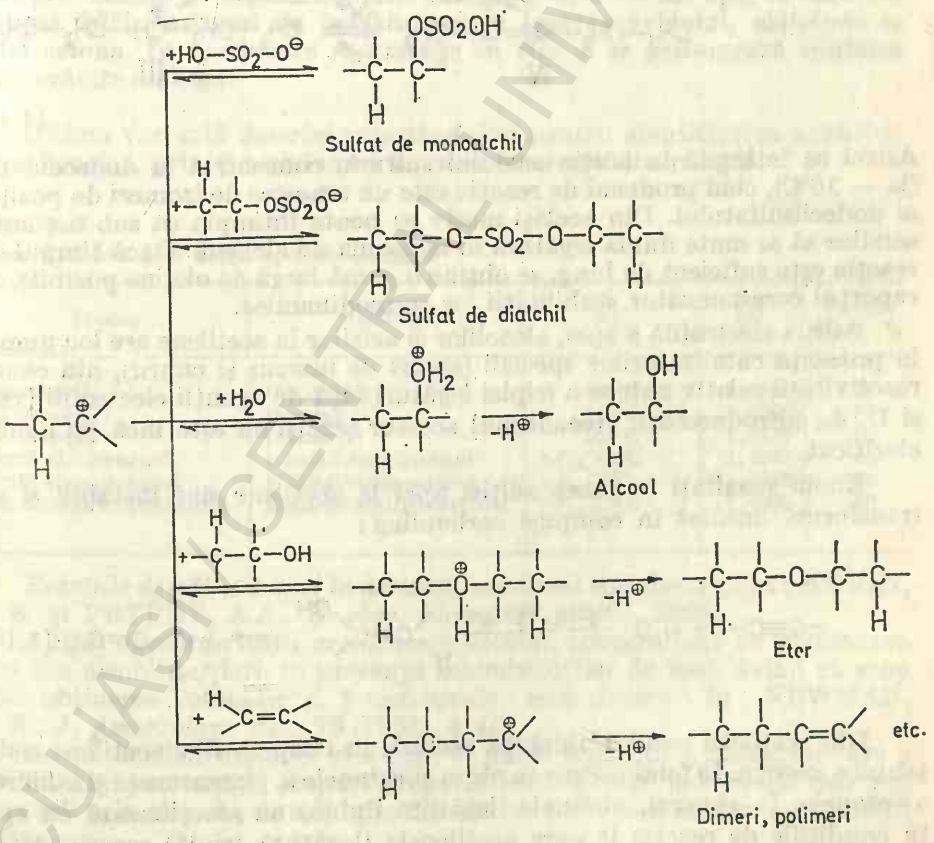


[4.13]

La fel cu apa, și ceilalți reactanți nucleofili prezenți în amestecul de reacție, cum ar fi anionii acizilor tari folosiți pentru catalizarea procesului (vezi și [4.12]), apoi alcoolul format sau chiar olefina nereacționată, pot reacționa cu ionul de carbeniu. Astfel, în tratarea olefinelor cu acid sulfuric în soluție apoasă, au loc paralel toate reacțiile arătate în [4.14].

În lipsa apei, acizii foarte concentrați provoacă doar formarea esterilor și polimerizare; cantitatea mare de acid favorizînd formarea esterilor, iar bazicitatea ridicată a olefinelor reacția de polimerizare. În prezența acizilor diluați, cu creșterea cantității de acid se favorizează hidratarea directă, care are ca produși secundari eteri.

În privința reactivității olefinelor și a acizilor, sînt valabile cele arătate în D.4.1.1. Cu cît olefina reacționează mai lent cu atît tăria sau concentrația acidului trebuie să fie mai mare. Astfel, etilena nu reacționează cu acid clorhidric concentrat în soluție apoasă, dar reacția decurge foarte bine în prezența acizilor bromhidric și iodhidric. Izobutena, în schimb, reacționează foarte bine cu acid clorhidric, în prezența catalizatorilor acizi, ca $AlCl_3$. În aceste condiții reacționează și etena. Cu acid sulfuric, izobutena și alte olefine terțiare reacționează deja la 0°C, chiar cu acid de 65%. În cazul propenei și *n*-butenei, trebuie folosit acid sulfuric 85%, iar etilena, numai cu acid 98% și la încălzire intră în reacție.

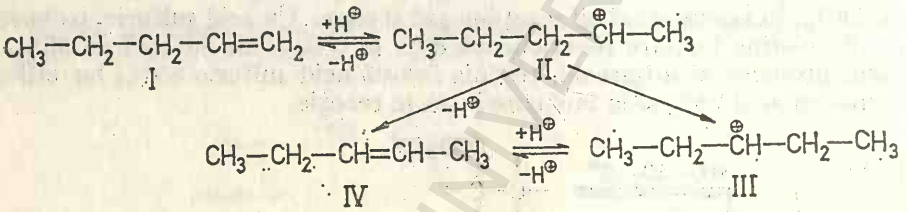


[4.14a, b, c, d, e]

În baza celor arătate mai sus, este clar de ce din fracțiunile C_4 de la gazele de cracare izobutena se poate îndepărta foarte ușor prin „spălare" cu acid sulfuric 60—65%.

Acidul sulfuric, în concentrații foarte mari, cum este folosit pe scară largă în industrie la reacțiile mai sus-menționate, duce la formarea, în cantități mari, a sulfaților monoalchilați. În amestecul de reacție sînt prezenți și dialchilsulfații, care, printr-o hidroliză acidă subsecventă (eventual alcooliză), se descompun în alcool și eter (vezi D.2.4.2. și tabelul 4.18).

Prin adiția acizilor și a apei la olefine, produșii de reacție nu sînt numai cei presupuși după regula lui Markovnikov, ci un amestec de produși de adiție. Ionul de carbeniu format prin adiția unui proton la legătura dublă ([4.15] I și II) se poate transforma, prin izomerizare, într-o formă mai puțin bogată în energie (III) sau poate elimina un proton, formînd o alchenă (IV) (vezi și [3.23]):

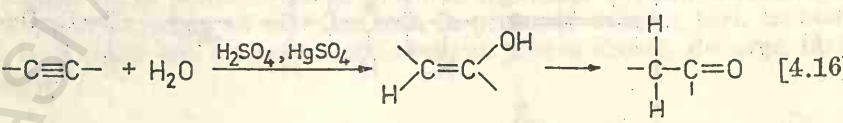


[4.15]

Astfel se întîmplă la adiția acidului sulfuric concentrat la dodecenă-(1) (la — 10°C), cînd produsul de reacție este un amestec de izomeri de poziție ai dodecilsulfatului. Din același motiv se poate întîmpla ca sub acțiunea acizilor să se mute dubla legătură în molecula de alchenă. Dacă timpul de reacție este suficient de lung, se obține o gamă largă de olefine posibile, în raportul corespunzător stabilității lor termodinamice.

Adiția electrofilă a apei, alcoolilor și acizilor la acetilene are loc numai în prezența catalizatorilor speciali (săruri de mercur și cupru), din cauza reactivității relativ reduse a triplei legături față de agenții electrofili (vezi și D. 4., introducerea). Mecanismul acestor reacții nu este încă pe deplin clarificat.

Enolii rezultați în urma adiției apei la acetilene sînt instabili și se transformă imediat în compuși carbonilici:



[4.16]

Din acetilenă rezultă aldehidă acetică, în timp ce din acetilene substituite, cetone. În felul acesta se obțin și cetonele α, β nesaturate și α-hidroxicetonele. În general, olefinele (legătura dublă) nu reacționează cu apă în condițiile de reacție în care acetilenele (legătură triplă) reacționează.

Mod general de lucru pentru adiţia apei la acetilene (tabelul 4.17)

Într-un balon cu trei gîturi, prevăzut cu agitator, refrigerent cu reflux şi pîlnie de picurare, se introduc 8 ml acid sulfuric concentrat, 5 g sulfat de mercur (II) şi 200 ml apă. Încălzind la 60°C, se adaugă prin picurare (0,5 mol în 3 ore), sub agitare permanentă, acetilena. După aceasta, se agită soluţia încă 3 ore, menţinînd temperatura la 60°C, urmată de răcirea amestecului într-o baie cu gheaţă şi de extracţia soluţiei, de cinci ori, cu cîte 40 ml eter. Extractele adunate se spală cu apă saturată cu clorură de sodiu şi se usucă pe sulfat de sodiu. După îndepărtarea eterului, se distilă cetona obţinută. În cazul cetonelor superioare, temperatura de lucru în timpul reacţiei se poate ridica la 80°C.

În semimicropreparaţie se recomandă următorul mod de lucru: se prepară mai întîi catalizatorul din 100 mg oxid roşu de mercur, 10 mg acid tricloracetic, 0,25 ml metanol şi 0,15 ml eterat de trifluorură de bor, încălzind acest amestec la 50—60°C, timp de 1 min.

1 g din acetilena respectivă se dizolvă în 3ml metanol, se tratează cu soluţia de catalizator şi se încălzeşte la 50—60°C, timp de 30 minute. Din 2 mol alcool se formează, prin adiţie, cetalul care se depune ca un precipitat gri. Cetalul se saponifică prin adăugare de 2—3 ml apă, la care s-a adăugat 10% carbonat de potasiu pentru legarea acidului, obţinîndu-se astfel cetona. În continuare se extrage cu eter şi se prelucrează conform celor arătate mai sus.

Ultima variantă descrisă se poate folosi pentru identificarea analitică a acetilenelor, prin determinarea cetonei rezultate din reacţie.

Tabelul 4.17

Cetone obţinute prin adiţia apei la acetilene

Produs	Acetilena	*p.f.*	n_D^{25}	Randament, %
Hexanonă-(2)	Hexină-(1)	126°C	1,3985	78
Heptanonă-(2)	Heptină-(1)	148°C	1,4066	85
Octanonă-(2)	Octină-(1)	168°C	1,4134	90
1-Acetil-ciclohexanol	1-Etinil-ciclohexanol	$p.f._{15}$ 93°C	1,4670	65
1-Acetil-ciclopentanol	1-Etinil-ciclopentanol	$p.f._{10}$ 77°C	1,4619	65
3-Metil-3-hidroxipentanonă-(2)	Metiletil-acetilencarbinol	$p.f._{50}$ 72°C	1,4200	60

Reacţiile de adiţie a apei la derivaţii acetilenei sînt descrise în: KUPIN, B. S. şi PETROV, A.A., *Z. obsc. Chim.*, **31** (1961), 2963.

Adiţia apei la derivaţii acetilencarbinolului, concomitent cu eliminarea apei din alcooli terţiari, în prezenţa schimbătorilor de ioni, avînd ca scop final obţinerea cetonelor α, β-nesaturate, este descrisă în: NEWMAN, M. S., *J. Amer. chem. Soc.*, **75** (1953), 4740.

Adiţia acizilor organici şi a apei la dubla legătură a alchenelor are o mai mică importanţă în scopuri preparative. Derivaţii halogenaţi sînt mai accesibili prin alte căi, de exemplu din alcooli şi servesc adesea la obţinerea olefinelor.

Pe scară industrială, însă, adiția apei, a acidului clorhidric și a acidului sulfuric la olefine, iar în cazul acetilenelor[1]), a apei, a acidului acetic și a acidului cianhidric, are o largă utilizare. Produșii principali ai acestor reacții sînt arătați în tabelul 4.18.

Tabelul 4.18

Reacții de adiție mai importante ale acizilor anorganici și ale apei la olefine și acetilene

Produs	Utilizare
Clorură de etil (vezi tabelul 1.26)	→ etilceluloze (vezi D.2.5.2.)
	→ tetraetil de plumb (substanță antidetonantă)
Etanol	solvent
	→ aldehidă acetică → acid acetic
	→ butadienă (vezi tab. 3.31)
	→ dietileter (vezi tab. 2.36)
	→ esteri (solvenți)
	→ cloral → DDT (vezi D.5.1.7.5.)
Izopropanol	solvent
	→ acetonă
	→ esteri (solvenți)
	→ eter diizopropilic (vezi tab. 2.36)
sec-Butanol	→ metiletilcetonă (solvent)
terț-Butanol	agent de alchilare (→ terț-butilfenol, de exemplu)
Monoalchilsulfați (C_{12}—C_{16})	detergent
Clorură de vinil	→ policlorură de vinil (vezi tab. 3.31)
Acrilonitril	→ poliacrilonitril (orlon, dralon, PAN)
(vezi tabelul 3.31)	→ buna N (perbunan)
Acetat de vinil	→ polivinilacetat (→ polivinilalcool)
	→ polimeri micști (de exemplu, cu clorura de vinil)
Acetaldehidă	→ etanol
	→ acid acetic, anhidridă acetică
	→ ester acetic (reacția Claisen-Ticsenko, vezi D.7.3.2.)
	↗aldehidă crotonică (vezi tab. 4.92)
	→ aldol → butadienă (vezi tab. 3.31)
	→ acroleină
	→ pentaeritrit
	→ cloral → DDT (vezi D.5.1.7.5.)

Pe lîngă adiția indirectă a apei la olefine în prezența acidului sulfuric (vezi [4.13]), se mai folosește și procedeul direct în care olefinele, împreună cu aburi la presiune de 70 atm, trec printr-un reactor încălzit la 300°C, umplut cu catalizator acid (de exemplu, acid fosforic pe kieselgur).

4.1.5. Adiția halogenilor și a acizilor hipohalogenoși la olefine și acetilene

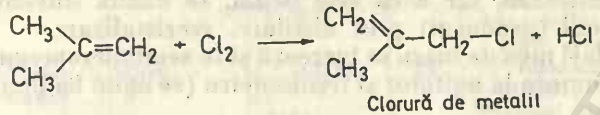
Adiția clorului și bromului la dubla legătură C=C este o reacție specifică olefinelor, decurge simplu și, în multe cazuri, cantitativ. Reactivitatea olefinelor a fost arătată în [4.2]. Există unele olefine, care, datorită densității electronice mici la legătura C=C sau din motive sterice, adiționează foarte greu (sau deloc) brom (de exemplu, tetracianetilenă, tetrafeniletilenă, acizii și cetonele α, β-nesaturate).

[1]) Alți produși vinilați cu importanță industrială, vezi la D.1.4.2.2.

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Adiția iodului nu are loc, în general, din cauza reactivității lui scăzute (vezi D.4.1.1.), exceptînd situația cînd olefina este foarte reactivă (de exemplu, stiren, alcool alilic etc.). Adiția fluorului, în schimb, se face violent, de multe ori reacția se desfășoară cu ruperea lanțului hidrocarbonat.

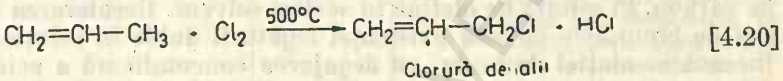
Olefinele ramificate de la carbonul angajat în dubla legătură, ca izobutena, trimetiletilena, dau reacție de substituție cu clorul, menținînd legătura dublă:



[4.19]

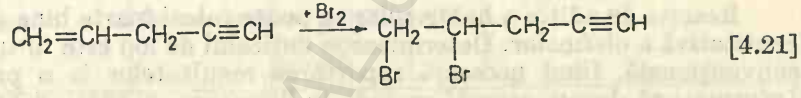
Și aici este vorba de adiția cationului clor, dar ionul de carbeniu format elimină un proton și se reface dubla legătură.

La temperaturi mai ridicate (400—500°C) se pot clorura, prin substituția radicalică, olefinele normale în poziția alilică (vezi și D.1.5.1.):



[4.20]

Legătura triplă C ≡ C este mai puțin reactivă față de halogeni, decît cea dublă C = C (vezi D.4., introducere). Acest lucru este demonstrat și de reacția următoare:



[4.21]

În medii apoase, adiția halogenilor la olefine duce la obținerea *halohidrinelor* (vezi [4.4c]). În vederea reducerii reacției de adiție a halogenului, care aici este un proces secundar, concentrația ionilor de halogen se menține scăzută. În acest scop, reacția se întrerupe de multe ori după ce s-au transformat doar cîteva procente din substanță. Din acest motiv, obținerea clorhidrinei prin adiția directă a acidului hipocloros provenit din cloramină T este mai avantajoasă.

Adiția halogenilor este cea mai importantă metodă preparativă pentru obținerea dihalogenurilor vicinale. Aceste substanțe au rol important în obținerea acetilenelor (vezi [3.35]) și dienelor. Reacția de adiție a bromului se poate folosi pentru purificarea olefinelor, prin faptul că din dibromuri (substanțe ce se purifică relativ ușor) se poate elimina ușor halogenul, prin reacția cu pulbere de zinc sau iodură de potasiu în acetonă, recuperînd astfel olefina (vezi [3.21]).

Mod general de lucru pentru reacția de adiție a bromului la olefine (tab. 4.22)

Atenție deosebită la manipularea bromului (vezi anexa cu reactivi)!

Într-un balon cu trei gîturi, prevăzut cu agitator, pîlnie de picurare și termometru, se introduce olefina împreună cu tetraclorură de carbon sau cloroform, în cantitate de trei ori mai mare decît olefina, și amestecul se răcește la 0°C. La 0—5°C se adaugă încet, prin picurare, o cantitate echimolară de brom în același solvent (volum dublu față de brom). În timpul adăugirii bromului soluția se agită, avînd grijă ca temperatura să nu depășească intervalul de 0—5°C și să nu apară o concentrație prea mare de brom nereacționat, ceea ce se observă după culoarea soluției. Dacă produsul de reacție precipită, se filtrează, iar dacă este lichid, se distilă solventul și apoi se purifică reziduul (produsul) prin distilare, recristalizare.

După același mod de lucru se lucrează și în semimicropreparație. În acest caz se poate renunța la agitator și termometru (se agită balonașul la adaosul de brom).

Adiția bromului servește la *identificarea calitativă a legăturii duble:*

Se adaugă încet soluția diluată de brom în cloroform sau tretraclorură de carbon, în soluția de olefină în același solvent. Decolorarea rapidă a soluției de brom este dovada existenței legăturii duble în soluție. Decolorarea încetată a soluției de brom, cu degajarea concomitentă a acidului bromhidric, nu dovedește clar existența legăturii duble, întrucît și unele substanțe cu caracter saturat, ca alcooli, cetone, amine, aromatice, pot consuma brom prin reacții de substituție sau oxidare. Dar, se poate întîmpla ca reacția să fie lentă chiar cu olefine, din cauza reactivității reduse a acestora.

Reacția de adiție a halogenilor se poate folosi foarte bine și la analiza cantitativă a olefinelor. Determinarea indicelui de iod este totuși o metodă convențională, fiind necesară raportarea rezultatelor la o probă oarbă. Informați-vă despre această metodă în literatura de specialitate!

Adiția clorului la olefine și acetilene, precum și obținerea clorhidrinei sînt procese cu largă utilizare în tehnică. Produsele cele mai importante obținute din aceste reacții sînt arătate în tabelul 4.23.

Tabelul 4.22

Adiția bromului la olefine

Produs de adiție	Substanța inițială	Constante fizice	Randament, %	Observații
1,2-dibromhexan	hexenă-(1)	$p.f._{18}$90°C n_D^{20} 1,5010	90	
1,2-dibromheptan	heptenă-(1)	$p.f._{12}$103°C n_D^{20} 1,5015	90	
1,2-dibromoctan	octenă-(1)	$p.f._{14}$117°C n_D^{20} 1,4956	90	
1,2-dibromdecan	decenă-(1)	$p.f._{18}$160°C n_D^{20} 1,5010	90	
1,2-dibromdodecan	dodecenă-(1)	$p.f._{25}$174°C	90	

Tabelul 4.22 (continuare)

Produs de adiție	Substanța inițială	Constante fizice	Randament, %	Observații
trans-1,2-Dibrom-ciclohexan[1]	Ciclohexenă	$p.f._{11}$ 96°C n_D^{20} 1,5540	95	Se lucrează cu 10% brom sub stoichiometric, pentru a evita reacțiile de substituție care reduc sensibil randamentul.
1,2-Dibrom-1-fenil-etan (dibromură de stiren)	Stiren	$p.f._{19}$ 133°C *p.t.* 74°C (etanol)	95	Se folosește stiren proaspăt distilat! Produsul este iritant pentru piele; se lucrează cu mănuși de cauciuc!
Acid mezodibromsuccinic	Acid fumaric	*p.t.* 256°C	80	Se fac suspensii de acid fumaric în volum dublu de apă clocotită și bromul se adaugă prin picurare, fără solvent. Produsul de adiție precipită la răcire sub temperatura de −10°C, apoi se spală cu apă pînă la liber de brom.
1,2,3-Tribrom-propan	Bromură de alil	$p.f._{18}$ 100°C n_D^{20} 1,5868	90	
trans-1,2-Dibrom-stilben (dibromură de α-tolan)	Tolan	*p.t.* 211°C (etanol sau benzen)	60	Se lucrează în eter, care dizolvă și produsul de reacție, β-dibrom-toluen, *p.t.* 64°C
1,2-dibrom-stiren	Fenilacetilenă	$p.f._{15}$ 133°C *p.t.* 74°C (etanol)	78	

[1] 1,2-dibrom-ciclohexanul, dacă nu a fost suficient purificat, se închide la culoare. Purificarea se face în felul următor: produsul brut se amestecă bine, timp de 5 minute cu 1/3 din volum soluție alcoolică de hidroxid de potasiu 20%, se diluează cu aceeași cantitate de apă, se îndepărtează hidroxidul prin spălări, se usucă pe sulfat de sodiu și se distilă. În timpul purificării se pierde circa 10% din substanță.

Tabelul 4.23

Produși cu importanță industrială obținuți prin adiția acizilor hipohalogenoși și a halogenilor

Produs	Substanțe inițiale	Utilizare
Clorură de etilen (1,2-dicloretan)	Etilenă + clor	Adaos la tetraetil de plumb. Solvent → clorură de vinil (vezi tab. 4.18 și D.3.1.5.) → tricloretan → clorură de viniliden → tetracloretan → tricloretilenă → etilendiamină
Bromură de etilenă (1,2-dibrometan)	Etilenă + brom	Adaos antidetonant
1,4-Diclorbutenă-(2)	Butadienă + clor	→ 1,4-dician-butenă → adiponitril (vezi tab. 2.74)
1,1,2,2-Tetracloretan	Acetilenă + clor	→ tricloretilenă (solvent) → acid monocloracetic

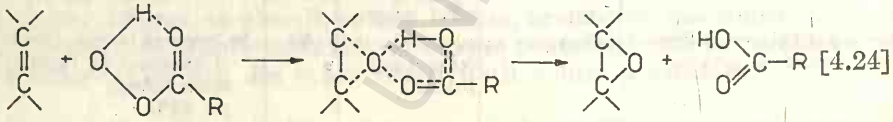
BCU IAȘI CENTRALA UNIVERSITARĂ LIBRARY

Tabelul 4.23 (continuare)

Produs	Substanţe iniţiale	Utilizare
Etilenclorhidrină (2-clor-etanol)	Etilenă + clor + apă	→ oxid de etilenă (vezi D.4. 1.6.) → etilencianhidrină (→ acrilonitril, vezi tab. 3.31)
2,3-Diclor-propanol-(1) (1,2-Diclorhidrină)	Clorură de alil + acid hipocloros	→ epiclorhidrină → răşini epoxidice → glicerină (vezi D.4.1.6.)
3-Clor-propandiol-(1,2) (1-clorhidrină)	Alcool alilic + clor + apă	→ glicerină (vezi D.4.1.6.)

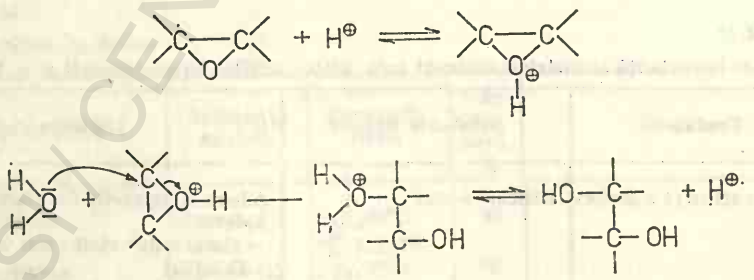
4.1.6. Reacţii de epoxidare şi de hidroxilare

În urma adiţiei oxigenului la dubla legătură, se formează epoxizi. Reactantul electrofil poate să fie sau oxigen molecular sau oxigen legat chimic, ca în peracizi (de exemplu, acid perbenzoic, acid performic, acid monoperftalic, acid perwolframic), hidroperoxizi şi apă oxigenată[1]) :



[4.24]

Epoxizii se pot obţine ca atare dacă se lucrează în solvenţi indiferenţi, de exemplu acid perbenzoic în cloroform. În acest caz, epoxizii sînt produşii finali (reacţia PRILEZAEV). Altfel epoxidul suferă o hidroliză, respectiv solvoliză la glicolul sau eterul corespunzător. Deschiderea (ruperea) ciclului epoxidic în soluţii de acizi diluaţi este o reacţie de tip S_N2, care, într-un sistem fix din punct de vedere steric, duce la *trans-glicoli* :



[4.25]

Scrieţi ecuaţiile pentru hidroliza bazică a epoxizilor !

Reacţia de hidroxilare a olefinelor în apă oxigenată în prezenţa oxizilor metalici (catalizatori) are loc tot printr-o treaptă epoxidică, care este urmată de formarea trans-diolilor. În acid formic şi acetic apar ca inter-

[1]) Reacţia de epoxidare a olefinelor cu peracizi poate fi formulată şi ca un mecanism 1,3-dipolar ; KWART, H. şi HOFFMAN, D. M., *J. org. Chem.*, (1966), 419.

mediari acidul performic și peracetic, iar ca produși finali se pot obține esteri ai acidului formic și acetic, cu trans-dioli.

Epoxidarea în mediu indiferent și hidroxilarea în mediu acid necesită olefine foarte reactive (bazicitate mărită prin substituenți alchil sau aril). Cetonele sau aldehidele α, β-nesaturate reacționează în mediu slab alcalin cu apă oxigenată, rezultînd epoxizi.

Mod general de lucru pentru epoxidarea olefinelor (tabelul 4.26)

Atenție! **Epoxidarea și hidroxilarea decurg adesea foarte violent. Aceste reacții se efectuează totdeauna în spatele unui panou protector. În cazul substanțelor necunoscute se fac încercări preliminare pe cantități mici. Produșii de reacție pot fi distilați numai în absența peracizilor !**

Unei soluții de 0,3 mol acid perbenzoic în 500 ml eter, răcită la 0°C, i se adaugă încet 0,29 mol din olefina respectivă. Soluția se lasă în repaus la 0°C timp de 24 ore. Se poate urmări mersul reacției prin luarea probelor (2 ml) din timp în timp. Proba se introduce într-o soluție formată din 15 ml cloroform, 10 ml acid acetic glacial și 2 ml soluție saturată de iodură de potasiu în apă și se lasă în repaus 5 minute. Iodul format se titrează cu tiosulfat 0,1 N. Amestecul de reacție, după terminarea epoxidării, se spală de mai multe ori cu o soluție apoasă de hidroxid de sodiu 10%, apoi cu apă, se usucă pe sulfat de magneziu, iar în final se fracționează.

Tabelul 4.26
Epoxizi din olefine

Epoxid	Substanța inițială	Constante fizice	Randament, %
1,2-Epoxi-ciclohexan	Ciclohexenă	*p.f.* 132°C n_D^{20} 1,4519	80
1,2-Epoxi-ciclopentan	Ciclopentenă	*p.f.* 100°C n_D^{25} 1,4350	30
1,2-Epoxi-etilbenzen	Stiren	$p.f._{11}$ 77°C n_D^{20} 1,5361	70

Prepararea trans-ciclohexandiol-(1, 2) (trans-hidroxilare cu acid formic / apă oxigenată)

Într-un balon cu trei gîturi de 250 ml, prevăzut cu refrigerent cu reflux, agitator și pîlnie de picurare, se introduce o soluție formată din 100 ml acid formic 98%[1]) și 0,12 mol apă oxigenată de 30% (perhidrol). În timp de 5

[1]) Se poate folosi și acid 88%, recalculînd cantitatea.

minute se picură în balon 0,1 mol ciclohexenă. În timpul reacției (proces exoterm), soluția se încălzește la 65—70°C și devine omogenă[1]). Se pune balonul pe o baie de apă și se menține această temperatură încă 2 ore. La terminarea reacției (se controlează cu soluție de iodură de potasiu), acidul formic și apa se distilă în vid, iar reziduul, cu 50 ml hidroxid de sodiu 20%, se încălzește pe baie de abur timp de 45 minute, pentru a saponifica restul de acid formic neîndepărtat prin distilare. Se răcește, se neutralizează cu acid clorhidric și se evaporă solventul pe baie de apă. Ce rămîne se extrage de mai multe ori cu ester acetic și produsul fără solvent se recristalizează sau se distilă. *P. f.* $_4$ 123°C; *p.t.* 103°C (A); randament 70%.

Cu semimicrocantități se lucrează la fel. Agitarea se face manual (prin scuturare).

Metoda de lucru mai sus descrisă poate fi folosită și la obținerea fenilglicolului din stiren. *P. t.* 67°C (ligroină); randament 40%.

Obținerea glicerinei din alcool alilic (hidroxilare cu acid perwolframic/apă oxigenată)

Într-un balon cu trei gîturi, cu agitator, refrigerent și pîlnie de picurare, se încălzește, la 70°C, soluția apoasă de 9% a alcoolului alilic și sub agitare continuă se adaugă în picături (10% exces) perhidrolul, în care s-a dizolvat 3% trioxid de wolfram (raportat la alcoolul alilic). Se menține temperatura la 70°C pînă la reacția negativă a probei cu soluția de iodură de potasiu acidulată (cca 3 ore). Produsul se distilă în vacuum. P. f.$_{13}$ 180°C; randam ent 90%.

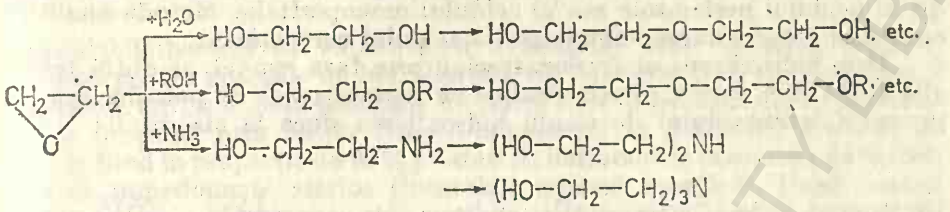
Metoda mai sus amintită este un procedeu modern de obținere a *glicerinei*. Se cunosc și alte procedee (vezi tabelul 1.26 și 4.23). Glicerina este o materie primă importantă în industria chimică, fiind substanța de bază în prepararea rășinilor alchidice (împreună cu anhidrida acidului ftalic) și a nitroglicerinei (vezi D.2.4.1.). Se mai folosește la menținerea umidității tutunului, ca plastifiant pentru celofan și în foarte multe alte scopuri.

Metodele clasice de obținere a epoxizilor din clorhidrine sau prin oxidare cu peracizi se înlocuiesc din ce în ce mai mult prin procedeul de oxidare catalitică a olefinelor cu oxigen molecular sau cu apă oxigenată. Deosebit de apreciată este oxidarea etilenei la oxid de etilenă prin procedeul de contact cu argint și procedeul de obținere a oxidului de propilenă din propenă și apă oxigenată, în prezența metalelor din subgrupele V și VI. Și alte olefine se pot epoxida cu hidroperoxizi (hidroperoxid de *terț*-butil, hidroperoxid de *terț*-amil, hidroperoxid de cumen), în condiții relativ blînde, catalizatori fiind combinații ale molibdenului și vanadiului. În aceste reacții se formează alcooli, ca produși secundari.

Epoxizii sînt combinații extrem de reactive, în prezența catalizatorilor acizi sau bazici, adiționează reactanți nucleofili, ca apă, acizi (vezi [4.25]), alcooli, mercaptani, amine, derivați Grignard. Unele din aceste reacții, pornind de la oxidul de etilenă, au largă răspîndire în industrie.

[1]) La folosirea unor cantități mai mari de substanțe, decît cele date mai sus, temperatura soluției poate să depășească valoarea de 65—70°C, ceea ce nu trebuie să se întîmple. În acest caz, este nevoie de o modificare în metoda de lucru; vezi: ROEBUCK, A. și ADKINS, H., „Org. Syntheses", Coll. vol. III (1955), 217.

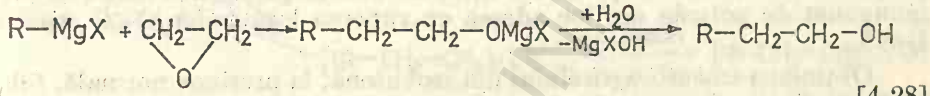
Produsul primar de reacţie poate adiţiona oxid de etilenă, aşa încît, dacă reactantul nucleofil a fost apa, produşii finali de reacţie, pe lîngă etilenglicol, vor fi di-, tri- şi polietilenglicoli, iar în cazul unui reactant alcoolic se vor obţine eteri mono- şi poliglicolici. Deosebit de importantă este reacţia cu amoniacul, avînd ca produşi de reacţie mono-, di- şi trietanolamine :



[4.27a–d]

Conform legii acţiunii maselor, dacă se lucrează în exces de oxid de etilenă, produşii de reacţie vor fi produşi de adiţie de ordin superior.

Adiţia acidului cianhidric la oxidul de etilenă dă etilencianhidrină, iar cu compuşii Grignard (vezi D.7.3.6.) se obţin alcooli primari, restul alchilic din alcooli fiind cu doi atomi de carbon mai lung decît în compusul Grignard :



[4.28]

Utilizarea produşilor obţinuţi din oxid de etilenă pe scară industrială este arătată în tabelul 4.29.

Tabelul 4.29

Produşi cu importanţă industrială obţinuţi din oxidul de etilenă

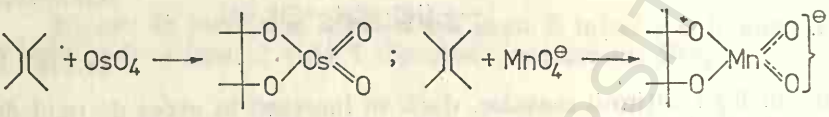
Produs	Utilizare
Etilenglicol	substanţă antigel (glisantin), plastifiant pentru celofan →poliester cu acid tereftalic (fibre sintetice : grisuten, terilen, trevira, diolen) →dinitrat (exploziv ; vezi D. 2.4.1.)
Di-, triglicoli	→dinitraţi (explozivi ; vezi D.2.4.1.) →poliester, de ex. cu acid maleic (răşini poliesterice rigidizabile) plastifiant pentru celofan, lichide de frînă
Polietileniglicoli	→poliuretani (cu diizocianaţi, vezi D.7.1.7.)
Eter monalchilat al etilenglicolului cu alcooli inferiori (C_1—C_4)	solvenţi pentru lacuri şi alte substanţe
Eter monoalchilat al dietilenglicolului (C_1—C_4)	solvent pentru lacuri şi alte substanţe asemănătoare
Eteri monoalchilaţi sau aromatici ai poliglicolului cu alcooli superiori (C_{12}) şi alchifenoli (C_{12}, C_{15})	detergent neionogen utilizabil la ape dure
Etanolamine	material auxiliar pentru textile lichide absorbante pentru spălarea gazelor (H_2S, CO_2), emulgatori pentru uleiuri minerale
Etilencianhidrină	→acrilonitril (vezi tab. 3.31 şi 4.23)

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Sub acțiunea acizilor Lewis (de exemplu, trifluorura de bor) epoxizii, prin transpoziție, dau aldehide și cetone (vezi și [9.11]). Reacția este aplicată la identificarea olefinelor.

Reacția de formare a epoxizilor este folosită și la *analiza cantitativă a legăturii duble*. Reactivii folosiți în acest scop sînt soluții în solvenți anhidri ai acidului perbenzoic sau ai acidului monoperftalic. Metoda analitică constă în determinarea iodometrică a acidului nereacționat.

Prin hidroxilarea olefinelor, trecînd prin faza epoxid, se obțin transglicoli ([4.25]), iar în soluții alcaline cu permanganat de potasiu sau în prezența tetraoxidului de osmiu hidroxilarea duce la *cis*-glicoli :



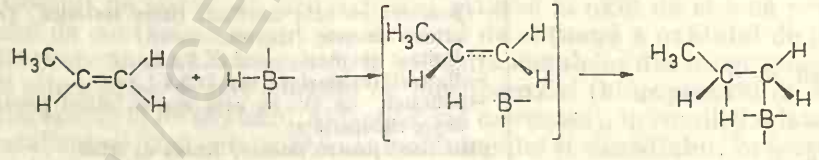
[4.30]

Intermediarul, sub forma unui ester ciclic, se leagă de atomul de metal și astfel se păstrează structura *cis*-glicolică Cu tetraoxidul de osmiu se obțin randamente foarte bune și, în plus, produși de reacție foarte unitari, dar prețul de cost ridicat împiedică o utilizare mai largă. Hidroxilarea cu permanganat de potasiu are loc adesea cu ruperea legăturilor C—C, vezi și D.6.5.

Obținerea *izobutilenglicolului* din izobutenă, la presiune normală, folosind catalizatorul tetraoxid de osmiu, este descrisă în : MILAS, N.A. și SUSSMAN, S., *J. Amer. chem. Soc.*, **58** (1936), 1302.

4.1.7. Adiția boranilor (hidroborare)

Prin hidroborare se înțelege adiția boranilor la dubla legătură. Cea mai cunoscută este reacția olefinelor care are loc în sens invers celei prevăzute de regula lui Markovnikov. Adiția adoptă orientare *cis*, care rezultă din configurația cu patru centre a stării de tranziție :



[4.31]

Desfășurarea în sens „anti-Markovnikov" a reacției se explică prin direcția de polarizare a legăturii B—H. Atomul de hidrogen are caracter de hidrură și se fixează, contrar comportării unui proton (vezi D.4.1.2.), la atomul de carbon mai pozitiv din dubla legătură.

De obicei, cu diboranul se lucrează în mediu eteric, de exemplu, dietileter, tetrahidrofuran, dietilenglicoldimetileter. Diboranul se obține foarte simplu prin adăugare de $NaBH_4$ în dietilenglicoldimetileter la eterat de trifluorură de bor. Dacă nu există impedimente sterice din partea olefinei,

reacția are loc rapid, la temperaturi joase. De regulă, nu au loc transpoziții :

$$6R-CH=CH_2 \cdot B_2H_6 \longrightarrow [B(CH_2-CH_2-R)_3]_2 \qquad [4.32]$$

Tetraalchildiboranii cu substituenți voluminoși sînt reactanți selectivi valoroși pentru reacțiile de hidroborare. Un exemplu tipic în acest sens îl constituie adiția a două molecule de trans-4-metil-pentenă-(2) la disiamilboran (obținut prin adiția 2-metil-butenei-(2) la diboran), produșii de reacție fiind în proporție de 95 % produși de hidroborare la atomul de carbon 2, fără impedimente sterice (formulați această reacție !). După același principiu, prin hidroborare sînt posibile și sinteze de produși nesimetrici (vezi mai jos).

Hidroborarea, datorită posibilităților preparative multiple pe care le prezintă, este un procedeu des adoptat în ultima vreme. Boranii organici obținuți, de multe ori sînt prelucrați mai departe fără izolare din amestecul de reacție. Produșii subsecvenți cei mai importanți sînt alcoolii :

$$[(R-CH_2-CH_2)_3B]_2 \xrightarrow{H_2O_2/NaOH} 6R-CH_2-CH_2-OH$$

$$[(R-CH_2-CH_2)_3B]_2 \xrightarrow{CO} [(R-CH_2-CH_2)_3CBO]_n \xrightarrow{H_2O_2/NaOH} (R-CH_2-CH_2)_3COH$$

[4.33]

hidrocarburi :

$$3R-(CH_2)_4-R \xleftarrow{AgNO_3/NaOH} [(R-CH_2-CH_2)_3B]_2 \xrightarrow{RCOOD} 6R-CH_2-CH_2D \qquad [4.34]$$

amine și cloruri de alchil :

$$6R-CH_2-CH_2-NH_2 \xleftarrow{NH_2-SO_3H} [(R-CH_2-CH_2)_3B]_2 \xrightarrow{R_2NCl} 6R-CH_2-CH_2-Cl$$

[4.35]

Cea mai mare importanță are, fără îndoială, procesul de oxidare alcalină al boranilor organici cu apă oxigenată, spre a obține alcooli, care s-ar obține — formal — prin reacția de adiție a apei la olefine în sens anti-Markovnikov.

Dacă dialchilboranii conțin resturi alchilice cu activitate optică (de exemplu, tetraalchildiboranul obținut din α-pinen), se pot obține, cu randamente foarte bune, alcooli optic activi, de exemplu :

Norbornenă (biciclo [2.2.1] heptenă) — exo-Norborneol

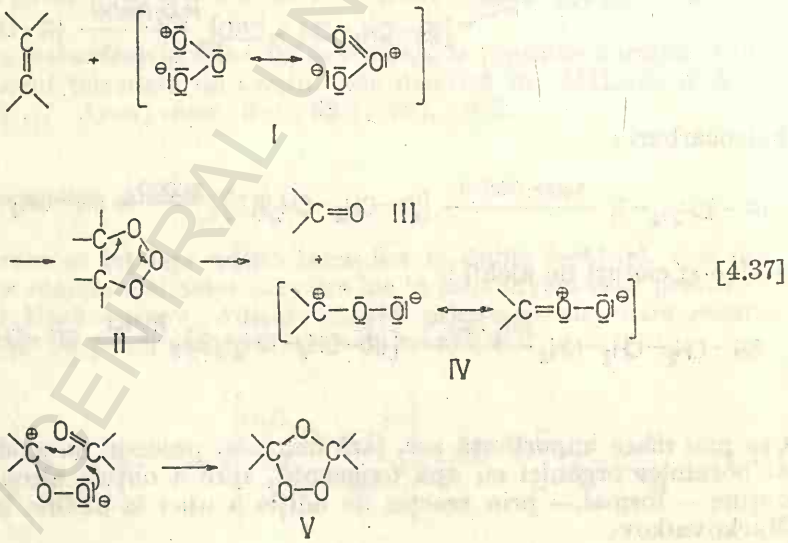
[4.36]

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Alte sinteze: *n-decanol*-(1) din decenă-(1): BROWN, H. C. şi SUBBA RAO, B. C., *J. Amer. chem. Soc.*, **81** (1959), 6433;
trans-endo-mirtanol din β-pinen: DULOU, R. şi CHRÉTIEN-BESSIÈRE, Y., *Bull. Soc. chim. France*, **1959**, 1364;
exo-norborneol din norbornenă: BROWN, H. C., MIDLAND, M. M. şi KABALKA, G. W., *J. Amer. chem. Soc.*, **93** (1971), 1024.

4.1.8. Ozonizare

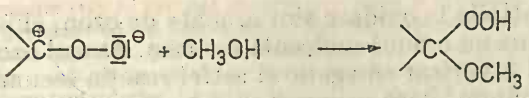
Mecanismul reacţiei olefinelor cu ozon a fost intens cercetat în ultimii ani. Desfăşurarea reacţiei poate să aibă mai multe căi, acestea depinzînd în mare măsură de condiţiile de reacţie şi în special de natura olefinelor iniţiale. Se pare, că, în majoritatea cazurilor, ozonul se adiţionează la dubla legătură printr-un intermediar ciclic (vezi D.4.4.4.), formînd o ozonidă primară (4.37 II). Acesta se descompune în aldehidă sau cetonă şi un oxid carbonilic (amfion instabil) ([4.37], IV). Cei doi produşi de reacţie se reunesc apoi printr-o adiţie ciclică dipolară, dînd în final ozonida propriu-zisă ([4.37] V):



[4.37]

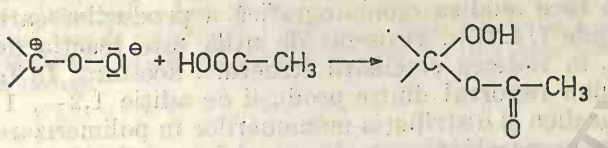
Dacă locul solvenţilor obişnuiţi (derivaţi halogenaţi ai hidrocarburilor, alcani, ester acetic) se foloseşte metanol sau acid acetic, amfionul (IV) se stabilizează şi reacţiile de polimerizare care pornesc de la IV sînt anihilate. Formarea polimerilor, pe de o parte, reduce randamentul reacţiei (ozonidele nu hidrolizează), iar pe de altă parte, polimerii prezintă pericol de explozie[1]):

[1]) Pericolul de explozie există şi în absenţa polimerilor!



[4.38]

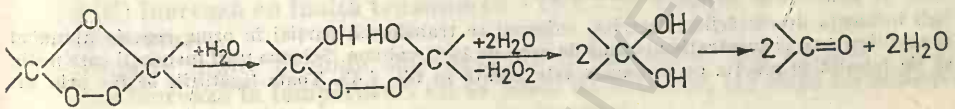
Eterhidroperoxidic
VIa



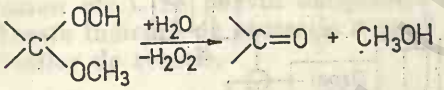
[4.39]

Ester hidroperoxidic
VIb

Eterul şi esterul hidroperoxidic (VIa şi VIb) hidrolizează la fel cu ozonidele ([4.47], V):



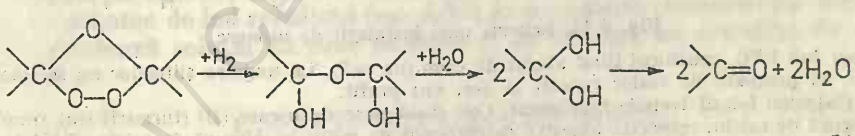
[4.40]



[4.41]

Hidroperoxidul rezultat oxidează parţial aldehida la acidul corespunzător, motiv pentru care, în general, de la început se alege un mediu de reacţie oxidativ.

Dacă scopul este izolarea aldehidei, se face hidroliza ozonidei în mediu reducător (pulbere de zinc în acid acetic, hidrogenare catalitică cu paladiu, ditionit de sodiu etc.):



[4.42]

Olefinele mai simple reacţionează cu ozon violent, cantitativ, chiar la temperaturi coborîte (−78°C), iar hidrocarburile aromatice, abia la temperatura camerei şi la concentraţii mari de ozon. Catenele laterale nesaturate ale hidrocarburilor aromatice se pot ozoniza selectiv foarte uşor. Ozonizarea legăturii triple C≡C duce la produşi de reacţie neunitari, printre care α-dicetone. (De ce formarea acestor substanţe corespunde mecanismului normal de reacţie?)

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Grupele susceptibile la oxidare sînt atacate de ozon, chiar și ozonidele formate pot reacționa cu o nouă moleculă de ozon. Atacul ozonului la legătura dublă este mai favorizat energetic și astfel reacția secundară amintită poate fi redusă la minim, dacă se oprește procesul după consumarea cantității de ozon necesară adiției la legăturile C = C.

Reacția olefinelor cu ozonul are o mare importanță în identificarea structurii lor, mai ales în determinarea exactă a poziției dublei legături. De regulă, se face analiza cromatografică a produșilor carbonilici rezultați din ozonide ([4.37]). Deosebit de utilă este reacția de ozonizare a elastomerilor, în vederea elucidării structurii acestora. În felul acesta se poate determina raportul dintre produșii de adiție 1,2—, 1,4— în cazul polimerizărilor dien și distribuția monomerilor în polimerizarea mixtă.

În chimia preparativă, ozonoliza se folosește la prepararea dialdehidelor din olefine ciclice și din diene (de exemplu, aldehida succinică din hexadienă-(1,5) și aldehida adipică din ciclohexenă), substanțe greu accesibile prin alte metode de obținere. Din reacția ozonului cu izoeugenol rezultă vanilină, procedeu răspîndit pe scară industrială.

Instalația folosită la ozonizare [1])

Sub influența descărcărilor electrice, oxigenul se transformă parțial în ozon, reacția ajungînd la echilibru cu o concentrație maximă de ozon de 14% volume. Schema unei instalații care poate să fie folosită în reacția de ozonizare este redată în fig. 4.43. Toate legăturile se fac prin șli-

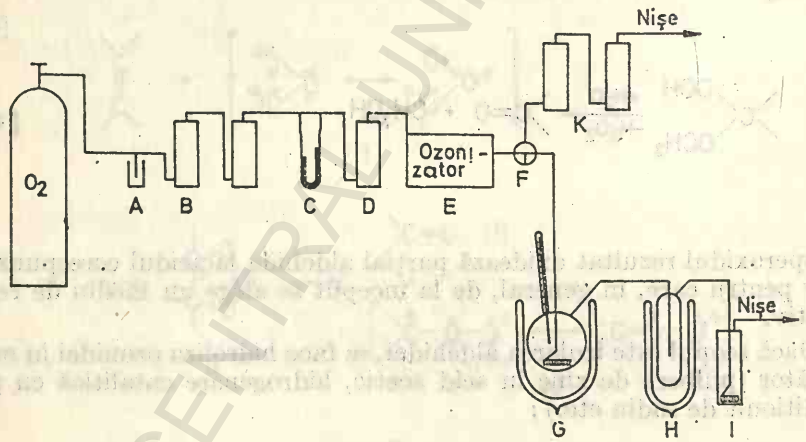


Fig. 4.43. Schema unei instalații de ozonare

furi sau tub PVC, cauciucul fiind atacat de ozon (de ce?). La ungerea șlifurilor nu se folosesc unsori, ci pentoxid de fosfor umezit la aer, sau grafit.

Oxigenul folosit trebuie bine uscat. Cele două vase de uscare (B) (turnuri) sînt umplute cu clorură de calciu, respectiv amestec de carbonat de sodiu cu clorură de calciu. Recipientul (A) este un vas de siguranță (vezi fig. A.9), umplut cu mercur pînă la înălțimea de 3 cm. Turnul de uscare (D) este umplut doar cu vată de sticlă și are rolul de a reține eventualele particule solide (agenți de uscare)[2]) antrenate de fluxul de gaz. Debitmetrul (C) (vezi fig. A.8a, umplut de exemplu cu dibutilftalat) se etalonează.

[1]) Descriere mai largă în: „Org. Syntheses", Coll. vol. III (1955), 673; WAGNER, G., *J. prakt. Chem.*, **13** (1961), 99.

[2]) La o instalație de uscare nouă sau cînd turnurile au fost proaspăt umplute cu substanțe absorbante, înainte de lucru se trece timp de 30 minute un curent puternic de gaz, pentru a antrena particulele fin pulverizate.

Vasul de reacție (G), în cel mai simplu caz, poate fi un balon cu fund rotund, obișnuit, cu 2—3 gîturi, prevăzut cu un termometru, tub de barbotare (cu frită) și tub de evacuare. Tubul de barbotare pătrunde pînă în fundul balonului. La cantități mici de substanță, recipientul de reacție poate să fie chiar un vas de spălare cu frită (vezi fig. A.10), renunțînd în acest caz la termometrul interior. Capcana (H) (vezi fig. A.29b) se răcește cu amestec de gheață uscată (zăpada carbonică) și acetonă. Acest vas se poate neglija dacă curentul de gaz nu antrenează substanțe volatile din vasul de reacție. Vasul de spălare (cu frită) (I) se umple pînă la 1/3 din volum cu soluție de iodură de potasiu 5%, tubul de evacuare, evident, merge la nișă.

Cu ajutorul robinetului cu trei căi (F), curentul de gaz poate fi dirijat și direct la evacuare. În cele două vase de spălare (K) se introduce o umplutură formată din bucăți de sticlă sau ceramică umezite cu o soluție de hidroxid de sodiu 5%, care asigură descompunerea ozonului (substanță toxică).

Mod general de lucru pentru reacțiile de ozonare

Atenție! **Ozonul este foarte toxic[1]). Părțile aparatului care sînt umplute cu ozon trebuie să fie amplasate în nișă. Gazele din tuburile de evacuare se conduc direct în nișă. Aparatul care produce ozonul (E) lucrează cu înaltă tensiune (8—15 kV!). Atenție deosebită la electrocutare.**

Foarte multe ozonide sînt instabile și explozive. Din această cauză, se lucrează la temperaturi cît se poate de coborîte, iar după terminarea reacției ozonidele se prelucrează imediat.

Balonul de reacție trebuie să fie protejat împotriva exploziei (ecran, panou etc.). Se poartă obligatoriu mănuși și ochelari de protecție! Aceste indicații de protecția muncii se respectă și la prelucrarea produșilor de reacție.

Determinarea concentrației de ozon

Vasul de reacție (G) se înlocuiește mai întîi cu un vas de spălare (de exemplu, ca (I)) umplut cu soluție de iodură de potasiu și cu ajutorul debitmetrului se reglează un curent de gaz cu debit constant. Cu ajutorul robinetului (F), gazul se evacuează direct prin (K) apoi se pornește ozonizatorul. După cca 10 minute, se dirijează curentul de gaz prin vasul spălător, instalat în locul balonului de reacție, măsurînd exact timpul (cronometru!) cît se trece gaz. Din cantitatea de iod rezultată (ec. 4.44) se determină concentrația ozonului (se acidulează soluția cu acid sulfuric și se titrează cu tiosulfat de sodiu 0,5 N):

$$O_3+2KI+H_2O \rightarrow I_2+2KOH+O_2 \qquad [4.44]$$

Efectuarea ozonizării

Olefina ce urmează să reacționeze se dizolvă într-un solvent adecvat (metanol, amestecuri de metanol-clorură de metilen, hexan, tetraclorură de carbon etc.). Vasul de reacție se umple maximum pînă la jumătate. El se

[1]) Concentrația maximă admisă în încăperile de lucru este 0,00001%.

așază într-un vas Dewar și se va ține la temperatura prescrisă (dacă e posibil, trebuie folosit un termometru intern). Vasul de spălare (I) se umple cu soluție proaspătă de iodură de potasiu, se reglează același debit care s-a stabilit, evacuînd gazul prin (F) și (K), apoi iarăși prin (F) se introduce gazul în amestecul de reacție. Timpul necesar pentru terminarea reacției nu coincide totdeauna cu timpul precalculat, dar, în cazul olefinelor ușor ozonabile, se poate observa terminarea reacției prin formarea iodului în vasul de spălare (I). La olefinele care reacționează mai greu reacția se urmărește prin determinarea cantității de ozon reținută în vasul de reacție, prin determinarea iodului pus în libertate în vasul (I) și făcînd diferența față de rezultatul de la etalonare. Prelucrarea ozonidelor poate să difere foarte mult de la un compus la altul. Se dau mai jos două exemple în acest sens.

Obținerea acidului adipic din ciclohexenă[1]) (hidroliza oxidativă a hidroperoxieterului[2])

Se ozonează 0,1 mol ciclohexenă în 10 ml metanol la —50 pînă la —70°C. Amestecul de reacție se dizolvă în 70 ml acid formic 90% și 35 ml perhidrol, apoi se încălzește pe baie de apă. După terminarea reacției (cca 30 min), se continuă încălzirea încă 30 minute cu reflux. După răcirea amestecului, acidul adipic se îndepărtează prin sifonare și în final se recristalizează. *p.t.* 150°C (apă); randament 85%.

Obținerea vanilinei din izoeugenol[3]) (reducerea ozonidei cu ditionit de sodiu)

Se ozonează 0,1 mol izoeugenol în 200 ml cloroform, la —10 pînă la —20°C. După îndepărtarea, prin distilare la temperatura camerei în vid, a cloroformului, ozonida brută se amestecă cu 40 ml apă, 40 g gheață și 8 g ditionit de sodiu și se agită timp de 30 minute. După aceasta, se încălzește amestecul la 70°C și se ține la această temperatură pînă la dizolvare completă. Aldehida din soluție s-a transformat într-un derivat bisulfitic, insolubil în eter. Prin extracție cu eter se vor putea îndepărta, deci, impuritățile, după care se acidulează soluția (se distruge bisulfitul) cu acid sulfuric 2N, iar vanilina trece în faza eterică. Acidul vanilic format se îndepărtează cu o soluție de bicarbonat de sodiu, soluția eterică se usucă pe sulfat de magneziu și după îndepărtarea eterului se purifică vanilina prin recristalizare. p. f. 170°C; p.t. 81°C; randament 60%.

4.1.9. Polimerizare cationică

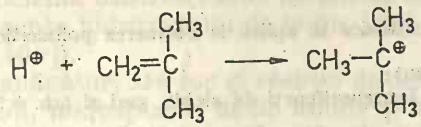
Sub influența catalitică a acizilor, olefinele se pot polimeriza. Ionul de carbeniu format în urma adiției protonului la olefină este un acid Lewis, deci un reactant electrofil, care se comportă ca un proton sau alt cation și

[1]) Obținerea aldehidei adipice, prin prelucrarea reductivă a ozonidei, are importanță mai mare.

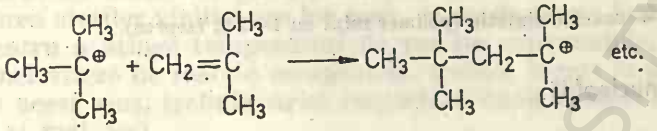
[2]) Vezi [4.38], VIa.

[3]) După Houben-Weyl, vol. VII/1 (1954), 345.

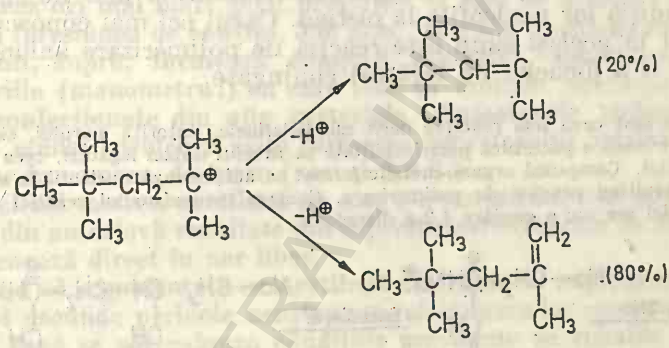
se poate adiționa la o moleculă de olefină. Noul produs (dimer), după cedarea unui proton, continuă procesul și are loc polimerizarea olefinei (vezi și [4.14e]). Desfășurarea unei asemenea reacții este ușor de urmărit în cazul izobutenei:



[4.45]



După cum se observă, adiția respectă regula lui Markovnikov. Întreruperea lanțului are loc prin eliminarea unui proton, rezultînd două olefine 1- și 2- (vezi și [3.12]):



[4.46]

Procesul de polimerizare, cum s-a mai arătat, este o reacție secundară care apare la adiția apei la dubla legătură, în mediu acid ([4.14]). Olefinele de tipul izobutenei se polimerizează foarte ușor printr-un asemenea mecanism cationic, apariția terț-alchilcationului intermediar fiind un proces deosebit de favorizat din punct de vedere energetic (vezi D.2.2.2.) și izobutena, posedînd proprietăți bazice accentuate, reacționează rapid cu carbocationul. Gradul de polimerizare depinde de catalizatorul folosit și de temperatură. Lungimea lanțului de polimeri crește cu micșorarea temperaturii și cu puritatea crescîndă a olefinei luate în lucru. Masa moleculară medie poate să ajungă la valoarea de 10^5.

Obținerea izooctenei (amestec de izomeri, conform ecuației [4. 46])

170 g acid sulfuric 60% răcit se amestecă bine cu 50 g butanol terțiar și se încălzește amestecul pe baie de apă, timp de 20 ore. Dimerul format în timpul reacției se separă ca un strat uleios deasupra soluției. Se spală cu apă și

soluție de sodă, se usucă pe sulfat de magneziu și în final se fierbe, sub reflux, cu sodiu metalic, timp de 5 ore. După fracționare, cu ajutorul unei coloane eficace (de ce?), se obțin 25 g amestec de izomeri ai diizobutenei, avînd *p.f.* = 100—128°C (la redistilare, *p.f.* = 100—105°C).

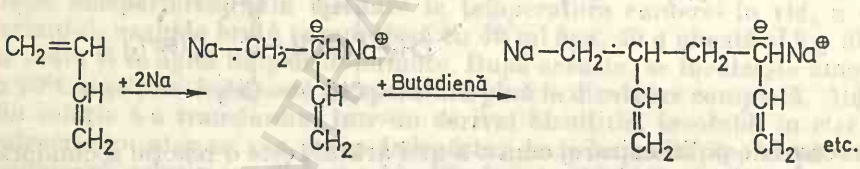
Industrial, polimerizarea cationică se aplică la obținerea polimerilor cu lanțuri scurte, de exemplu :
izobutenă → izooctenă(→ izooctan) ;
propenă → „tetrapropilenă" (→ benzensulfonați de alchil, vezi și tab. 5.38) ;
etilenă → lubrefianți superiori ;
izobutenă $\xrightarrow[AlCl_3]{BF_3}$ poliizobutilenă (oppanol B) ;
izobutenă ⟶ cauciuc sintetic (polimer mixt cu 1—2% izopren).

4.2. Adiție nucleofilă

4.2.1. Polimerizarea anionică a olefinelor

Olefinele au caracter bazic și în condiții normale nu dau reacții de adiție cu reactanți nucleofili [1]) (vezi D.4.1.1.). Unele substanțe însă, cum sînt compușii organo-metalici, au capacitate nucleofilă atît de mare încît este posibilă adiția lor nucleofilă la olefină. Cazul cel mai cunoscut și cel mai important în același timp este reacția de polimerizare anionică a monoolefinelor și a dienelor cu legături conjugate.

Dienele sînt ceva mai reactive decît monoolefinele, datorită norului electronic delocalizat care provoacă o puternică polarizabilitate la nivelul dublei legături, ceea ce face posibilă adiția sodiului. Compusul organo-metalic format se adiționează nucleofil la o nouă moleculă de dienă, rezultînd produși de polimerizare. Contrar mecanismului reacției de polimerizare radicalică, aici are loc o cuplare 1,2-a dienelor :

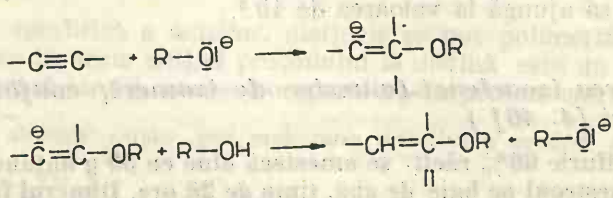


[4.47]

La nivel industrial, pe această cale, se prepară cauciucul sintetic Buna 85.

4.2.2. Adiție nucleofilă la acetilene

Tendința mare a legăturilor triple de a da reacții de adiție nucleofilă (vezi D. 4), face ca anionii cu caracter bazic pronunțat, proveniți de la alcooli, să se adiționeze cu ușurință la moleculele de acetilene :



[4.48]

[1]) În cazul dublelor legături activate, adiția nucleofilă devine regulă (vezi D.7.4.).

În cursul reacţiei, rezultă mai întîi un carboanion foarte bazic I, care cuplează un proton de la molecula de alcool dînd naştere la un eter vinilic II. În felul acesta, se reface ionul de alcoxid, alcoolul avînd deci rol de catalizator (sînt suficiente cantităţi mici de ion de alcoolat). Chiar şi la adiţia alcoolilor în prezenţa hidroxidului de sodiu, ionii de alcoxid sînt agenţi activi (vezi şi [2.40a]).

În mod asemănător, are loc şi reacţia de adiţie a acetilenelor cu acizi carboxilici, fenoli, mercaptani, unele amide şi amine secundare. O parte din aceste reacţii de vinilare [1]) are loc şi printr-un mecanism electrofil, în prezenţa sărurilor metalelor grele (vezi [4.16]).

Obţinerea eterilor vinilici are loc uşor, cu randamente foarte bune. În general, pentru a atinge temperaturi de reacţie convenabile, în vederea obţinerii unei viteze de reacţie acceptabile, trebuie lucrat la presiuni mai ridicate. În acest sens, trebuie strict respectate unele măsuri de protecţia muncii (ve zi mai jos).

Mod general de lucru pentru vinilarea alcoolilor (tab. 4.49)

Atenţie! **Autoclavele folosite trebuie să reziste la presiuni de cel puţin zece ori mai mari decît presiunea la care se aşteaptă în timpul reacţiei (presiunea de control, 350 atm). Întrucît acetilena cu metalele ca argint, cupru, formează compuşi explozivi, autoclava, inclusiv accesoriile (manometru!) cu care vine în contact acetilena trebuie să fie confecţionate din alte materiale. Autoclavele trebuie să fie perfect etanşe, pentru a evita formarea amestecului exploziv acetilenă-aer în camera de lucru (vezi şi A.1.8.)**

Din aceleaşi motive, acetilena cu care s-a purjat autoclava, precum şi gazele din autoclavă rezultate din depresurizare (înainte de deschidere) se evacuează direct în aer liber.

Dat fiind că experienţele cu acetilenă efectuate la suprapresiuni, adesea pot ascunde pericole neaşteptate, efectuarea lor este recomandată numai dacă se pot asigura condiţiile prevăzute de regulile stricte de protecţia muncii. În acest sens, vezi şi: Reppe, W., „Neue Entwicklungen auf dem Gebiet der Chemie des Acetylens und Kohlenoxids", Springer-Verlag, Berlin, 1949; Reppe, W., „Chemie und Technik der Acetylen-Druck-Reaktion", Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 1951.

1 mol de alcool, respectiv, fenol împreună cu 10% (procente de masă) hidroxid de potasiu fin pulverizat se introduc într-o autoclavă din oţel inox, avînd volumul de cel puţin 5 ori (mai bine, de 10 ori) mai mare decît soluţia. La vinilarea fenolilor se mai adaugă cca 17 mol apă pro mol fenol, pentru a reduce reacţia de formare a răşinilor. Se închide apoi autoclava şi se evacuează aerul cu acetilenă sau azot, se introduce acetilenă pînă la presiunea de 8—16 atm şi se încălzeşte încet. În cazul fenolilor, autoclava se încălzeşte la 180°C, iar la alcooli, pînă la 140°C (vezi tab. 4.49). Dacă se observă că nu se mai consumă acetilenă, presiunea rămînînd la o valoare constantă, se

[1]) Cuplarea acetilenelor cu combinaţii OH-, SH-, NH-, acide, în general, poartă numele de vinilare.

răcește autoclava și se umple din nou cu acetilenă, pînă la 8—16 atm. După aceasta, se încălzește la temperatura amintită și se urmărește variația presiunii. Acest ciclu se repetă pînă ce s-a consumat întreaga cantitate de ace-

Tabelul 4.49

Vinilarea alcoolilor și fenolilor

Produs	Substanța inițială	Temperatura	*p.f.*	n_D^{20}	Randament, %	Observații
Eter etilvinilic	Etanol	150...160	36°C	1,3790	80	
Eter *n*-propil vinilic	*n*-Propanol	150...160	65°C	1,3913	90	
Eter *n*-butil vinilic	*n*-Butanol	140...150	94°C	1,4017	75	
Eter izobutil vinilic	Izobutanol	130...140	83°C	1,3981	80	
Eter ciclohexil vinilic	Ciclohexanol	140...150	149°C $p.f._{-23}$ 53°C	1,4547	68	
Eter benzilvinilic	Alcool benzilic	140...150	$p.f._{15}$ 47°C	1,5185	63	
Eter fenilvinilic	Fenol	180	156°C	1,5224	70	Se adaugă 1 mol apă
Eter guaiacol vinilic	Eter pirocatechinmonometilic (guaiacol)	180...200	$p.f._{30}$ 112°C	1,5356	60	Se adaugă 1 mol apă
Eter glicolmonovinilic	Glicol	140	140°C	1,4360	30	Numai 5% hidroxid de potasiu; numai 1 mol acetilenă. Se mai obțin: 45% eter divinilic și 15% acetal (vezi mai jos)
Eter glicoldivinilic	Glicol	140	127°C	1,4338	60	Se introduce acetilenă pînă la saturație; mai rezultă 14% acetal
Acetaldehidetilenacetal	Glicol	190[1])	82°C	1,3972	68	Se introduce acetilenă pînă la saturație; se mai obține 8% eter divinilic

[1]) După terminarea absorbției acetilenei, se menține temperatura de 190°C încă 3 ore, pentru terminarea reacției de formare a acetalilor.

tilenă precalculată [1]) și nu se mai poate observa nici o reacție. Dacă se lucrează cu alcooli alifatici, reacția decurge cu viteză destul de mare; imediat

[1]) Consumul de acetilenă se poate calcula cu bună aproximație din legea generală a gazelor. Citirea presiunii luată în calcul se face cînd autoclava este rece, pentru a exclude erorile provenite de la vaporii soluției.

Pentru vinilarea totală a alcoolilor, de obicei, este necesară mai multă acetilenă decît cantitatea rezultată din calcule (reacții secundare, solubilitate în eterul vinilic).

după atingerea temperaturii de lucru, trebuie răcită autoclava, pentru a umple din nou cu acetilenă. După terminarea reacției, autoclava se evacuează.

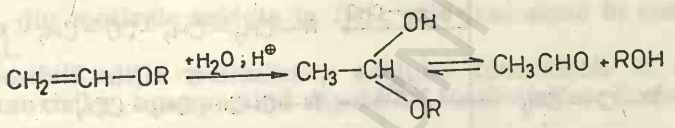
Eterul fenilvinilic se îndepărtează din amestecul de reacție prin antrenare cu vapori de apă, iar eterii vinilici ai alcoolilor se izolează prin distilare la vid (dacă este necesar), direct din amestecul de reacție, folosind o coloană de fracționare Vigreux—20 cm.

Eterii vinilici se usucă pe carbonat de potasiu și se redistilă. În balonul de distilare se poate adăuga și o mică cantitate de carbonat de potasiu, pentru a înlătura reacțiile de descompunere a eterului vinilic, catalizate de acizi.

Despre *vinilarea n-butanolului fără presiune*, în prezența unei cantități foarte mari de hidroxid de potasiu (pentru a atinge temperatura de lucru 140°C), se poate informa în : DUHAMEL, A., *Bull. Soc. chim. France.*, 1956, 156.

Eterii vinilici sînt materii prime importante pentru o serie de sinteze pe scară industrială. Astfel, ca filodiene, se folosesc la sinteze dien.

Eterii vinilici, în medii acide, adiționează foarte ușor apă și dau semiacetali ai aldehidei acetice, care se descompune în aldehidă acetică și alcool (vezi D.7.1.2.) :



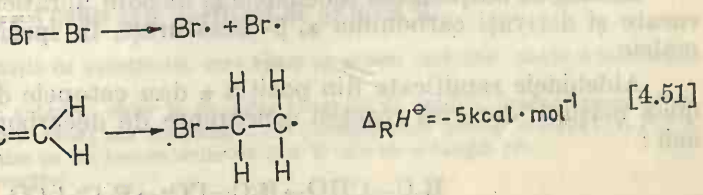
[4.50]

Ecuația de mai sus stă la baza procedeului industrial de obținere a aldehidei acetice, la fel și în formarea acetalilor aciclici, prin adiția glicolilor la acetilene.

În tehnică, derivații vinilici sînt cel mai des folosiți la reacții de polimerizare. Pe lîngă produșii de vinilare și eterii vinilici (materii de bază în industria lacurilor, adezivilor etc.), prezentați în tabelul 4.18, trebuie amintiți aici *N*-vinilpirolidona (stă la baza produsului „Periston", un înlocuitor de plasmă sanguină) și *N*-vinilcarbazolul. Scrieți ecuațiile reacțiilor de preparare ale acestor două produse !

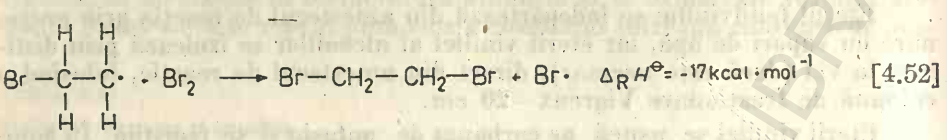
4.3. Adiție radicalică. Polimerizare radicalică

La legăturile duble și triple carbon-carbon, se pot adiționa radicali. Un radical format (vezi D.1.) poate să decupleze electronii din legătura π și să intre în reacție cu unul din ei, formînd un radical hidrocarbonat. Stabilitatea redusă a legăturilor π face ca reacția de adiție să aibă loc chiar cu radicali mai puțin bogați în energie, cum este atomul de brom (vezi și tabelul 1.2) :



[4.51]

Radicalul hidrocarbonat rezultat, prin pierderea proprietății de radical, dintr-o moleculă de brom formează un nou radical de brom:

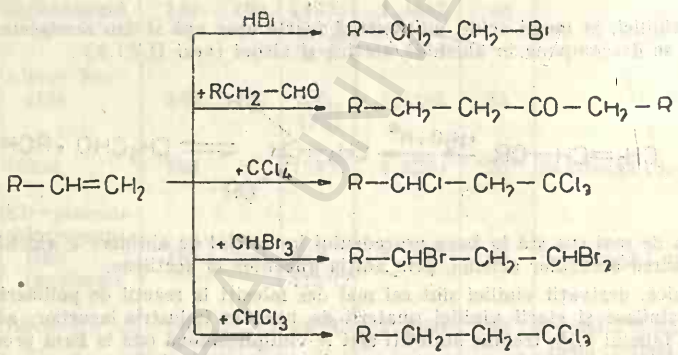


[4.52]

Ambele etape ale reacției sînt exoterme, lungimea lanțului este mare, reacția decurge spontan.

Clorul se adiționează radicalic cu mult mai ușor decît bromul (de ce?). Radicalul iod însă, în condiții normale, nu este suficient de activ pentru a ataca legătura π (vezi și D.1.3.). Astfel, reacția de adiție a iodului la etilenă, printr-un mecanism radicalic, nu are loc.

Adiția radicalică la olefine merge foarte bine și cu acid bromhidric, aldehide, esteri, alcani polihalogenați, tetraclorură de carbon, hidrogen sulfurat, tioli, acizi tiolici, bisulfiți etc.:



[4.53]

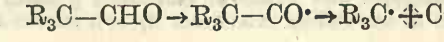
(Formulați reacțiile în lanț!)

Spre deosebire de acidul bromhidric, acizii iodhidric și clorhidric nu se adiționează radicalic la dubla legătură. În cazul acidului iodhidric nu este posibilă prima treaptă din reacția în lanț (radical iod + olefină), din cauza reactivității reduse a radicalului iod, iar la acidul clorhidric disocierea homolitică a legăturii H—Cl are barieră energetică foarte ridicată și treapta a doua a reacției ar deveni endotermă și deci, nu are loc.

Efectele polare au rol important. Radicalii de hidrocarbură cu substituenți pozitivanți (de exemplu, polihalogenuri de metan) reacționează ușor cu olefine foarte bazice (de exemplu, eter vinilic) și cu alchene normale, dar nu dau reacție cu esteri ai acizilor etilendicarboxilici.

Analog se adiționează aldehidele și alcoolii alifatici la olefine perfluorurate și derivați carbonilici α, β- nesaturați, în special esterii acidului maleic.

Aldehidele ramificate din poziția α dau cetonele dorite numai într-o mică măsură, datorită reacției concurente de decarbonilare a radicalului acil:

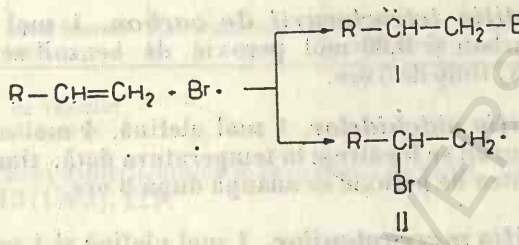


[4.54]

În condiţiile formării radicalilor se poate produce reacţia de adiţie a clorului la benzen, produsul de reacţie fiind un amestec de stereoizomeri de hexaclorciclohexan [1]). Dintre aceştia, izomerul γ (cca 15% din amestec) este folosit pe scară largă ca insecticid (Gamexan, γ-HCH, Hexa).

Ultimele cercetări au demonstrat că acetilenele adiţionează halogen după un mecanism radicalic. În D.4. (introducere) s-a arătat de ce adiţia electrofilă nu poate să aibă loc.

Se remarcă faptul că adiţiile radicalice arătate pînă aici nu respectă regula lui Markovnikov. Acest lucru se poate explica prin faptul că dintre cei doi radicali posibili să apară în prima treaptă a reacţiei în lanţ, cum este de exemplu în cazul de mai jos,



[4.55]

radicalul I, din motivele arătate în D.1., este mai sărac în energie decît radicalul II.

Este posibilă adiţia radicalică a acidului bromhidric la olefine în prezenţa peroxizilor, nerespectînd regula lui Markovnikov („efectul peroxidic").

În acele cazuri, cînd adiţia poate să aibă loc atît radicalic cît şi ionic, condiţiile de reacţie hotărăsc mecanismul reacţiei. Aşa se întîmplă la adiţia acidului bromhidric în prezenţa acizilor Lewis ($AlBr_3$), cînd efectul peroxidic este anihilat de prezenţa bromurii. În acest caz reacţia are loc ionic, respectînd regula lui Markovnikov.

Mod general de lucru pentru reacţia de adiţie radicalică la legătura dublă (tabelul 4. 56)

Pentru a reduce viteza reacţiei secundare, care duce la formarea telomerilor (vezi D.4.3.), reacţia se conduce cu exces de olefină. Randamentul reacţiei se va calcula pe baza substanţelor transformate.

Pentru sinteză se alege un balon cu trei gîturi, prevăzut cu tub de barbotare, refrigerent intensiv şi termometru intern. La reacţiile iniţiate fotochimic este nevoie de o lampă cu vapori de mercur [2]), răcită (!). Dacă reactantul nu este un gaz, se lucrează în atmosferă inertă (de exemplu, azot), introducînd gazul cu un debit mic purificat de oxigen [3]).

[1]) În ce condiţii reacţia de substituţie, care apare ca proces secundar, poate fi înlăturată (vezi şi D.5.1.5.)?

[2]) Radiaţia UV din exterior, chiar la dublarea timpului de reacţie, produce randamente scăzute. Se foloseşte balon de cuarţ sau din sticlă Uviol (transparentă pentru radiaţii UV, N.T.). Adiţia clorului are loc chiar cu un bec exterior de 200 W sau cu o lampă IR.

[3]) Vezi anexa cu reactivi.

Dacă obținerea randamentelor bune este o cerință importantă, se impune păstrarea constantă a temperaturii de reacție stabilite. În acest scop, se poate folosi o baie de metal topit (vezi și A.1.7.1.) sau un termostat.

Amestecul de reacție se fracționează pe o coloană Vigreux —40 cm. Primele fracțiuni de distilare sînt substanțele inițiale netransformate (se recuperează!), apoi urmează produsul de adiție, iar în reziduu se reține de obicei macromoleculele, polimerii și telomerii (vezi D.4.3.)

În cazul în care produsul de adiție are o plajă de distilare mai largă, se recurge la o redistilare într-o coloană Vigreux—60 cm. Dacă produsul de reacție este solid, se lasă în repaus peste noapte în frigider, după care se filtrează și se recristalizează.

Varianta A: Adiția tetraclorurii de carbon. 1 mol olefină, 4 mol tetraclorură de carbon și 0,06 mol peroxid de benzoil se amestecă și se încălzesc cu reflux, timp de 5 ore.

Varianta B: Adiția aldehidelor. 1 mol olefină, 4 mol aldehidă și 0,06 mol peroxid de benzoil se încălzesc la temperatura dată, timp de 24 ore. Jumătate din cantitatea de peroxid se adaugă după 8 ore.

Varianta C: Adiția mercaptanilor. 1 mol olefină și 1 mol mercaptan se amestecă și se iradiază cu radiații UV timp de 5 ore, la temperatura camerei.

Varianta D: Adiția substanțelor gazoase. Sub iradiere continuă se introduce reactantul gazos pînă ce nu se mai observă absorbție sau apar cristale de produs finit (Atenție! Cristalele pot obtura barbotarea gazelor; vezi fig. A.11).

Metoda descrisă nu se recomandă la semimicrocantități.

Tabelul 4.56

Adiție radicalică

Produs	Reactant	Olefina	Constante fizice	Randament %	Observații
1,1,1,3-Tetraclor-octan	Tetraclorură de carbon	*n*-Heptenă-(1)	$p.f._{19}$130°C n_D^{20}1,4772	50	
1,1,1,3-tetraclor-nonan	Tetraclorură de carbon	*n*-Octenă-(1)	$p.f._{0,1}$78°C n_D^{20}1,4770	40	
Ester dietilic al acidului *n*-butiril-succinic	*n*-Butanal	Dietilester al acidului maleic	$p.f._{1}$ 112°C n_D^{25}1,4349	75	încălzire cu reflux
Ester dietilic al acidului *n*-enantoilsuccinic	*n*-Heptanal	Dietilester al acidului maleic	$p.f._{0,5}$113°C n_D^{25}1,4392	55	se lucrează la 82 – 85°C
Benzil-β-fenetilsulfură	Benzilmercaptan	Stiren	$p.f._{3}$156°C n_D^{20}1,5894	80	se încălzește pe baie de apă
Fenil-β-fenetilsulfură	Tiofenol	Stiren	$p.f._{15}$188°C n_D^{20}1,6042	70	

Tabelul 4.56 (continuare)

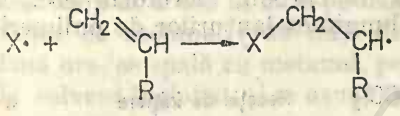
Produs	Reactant	Olefina	Constante fizice	Randament %	Observaţii
β-Fenil-mercapto-propionitril	Tiofenol	Acrilonitril	$p.f._8$ 154°C n_D^{20}1,5735	80	
α-Hexaclor ciclohexan	Clor[1])[2])	Benzen[2])[3])	*p.t.*158°C (benzen)	70	se introduce la fierbere. Produsul de reacţie cristalizează
1,3-Dibrom-propan	Acid bromhidric	Bromură de alil	*p.f.*167°C n_D^{20}1,5232	95	răcire cu gheaţă
1-Clor-3-brompropan	Acid bromhidric	Clorură de alil	*p.f.*142°C n_D^{20}1,4950	95	răcire cu gheaţă

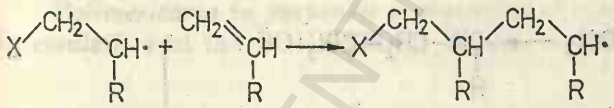
[1]) uscat
[2]) vezi anexa cu reactivi
[3]) fără tiofen şi uscat

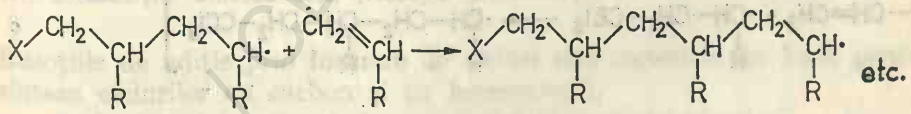
Adiţia esterului dimetil-malonic la acetatul de vinil, în: GRITTER, R., *Org. Reactions*, **13** (1963), 119.

Polimerizare radicalică

Radicalul hidrocarbonat format în prima fază a adiţiei radicalice, reprezentat în [4.57a], poate să reacţioneze în continuare cu o moleculă de olefină (b). Continuînd reacţia în acest fel (propagare), se obţine un lanţ macromolecular (c):


[4.57 a]

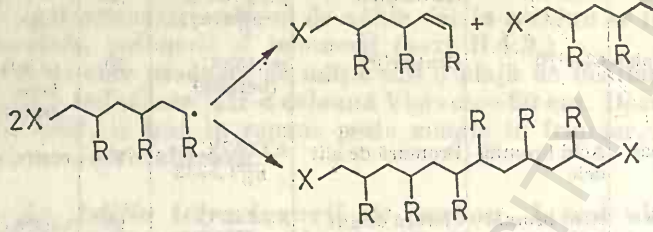

[4.57 b]


[4.57 c]

Lungimea lanţului macromolecular creşte dacă reacţia de polimerizare decurge la temperatură mai joasă şi dacă scade concentraţia radicalilor iniţiatori de reacţie. Masa moleculară medie poate să atingă valoarea de 10^7 unităţi de masă.

Nu toate olefinele pot da reacţie de polimerizare radicalică. De obicei, dacă substituenţii au tendinţa de a stabiliza radicalul în reacţiile de propagare, mecanismul reacţiei de polimerizare capătă un accentuat caracter

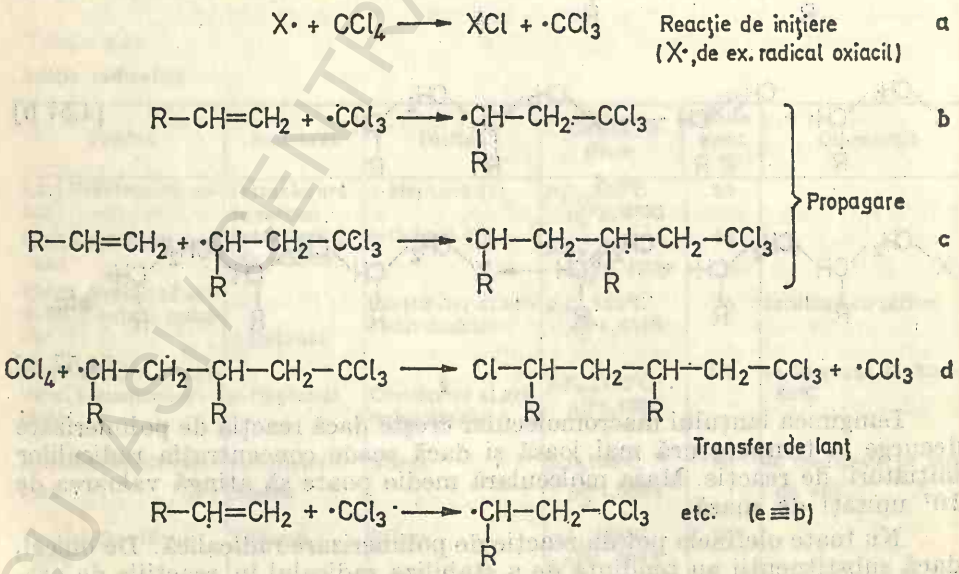
radicalic. În această situaţie se află olefinele cu substituenţi vinilici, acrilici sau cu grupări carbonilice (vezi D.1.1.). Întreruperea lanţului are loc printr-o reacţie de disproporţionare sau de combinare a macroradicalilor (dimerizare):



[4.58]

Întreruperea reacţiei de propagare poate să aibă loc şi printr-un transfer de lanţ. În această situaţie, molecula de polimer „crescîndă" se transformă într-una „moartă", smulgînd un radical de la solvent sau de la alte substanţe (de exemplu, cele adăugate pentru iniţierea reacţiei, ca CCl_4) prezente, dînd naştere, în acelaşi timp, unui radical, care va putea iniţia o nouă reacţie în lanţ ([4.59d] şi [4.59e]).

Polimerizarea dirijată, *telomerizare*, se află între adiţie şi polimerizare. Prin acest procedeu se obţin polimeri cu grad mic de polimerizare. Modificînd condiţiile de reacţie, se pot obţine polimeri (telomeri) cu o anumită greutate moleculară şi avînd la capătul lanţului o grupare dorită. La aceste tipuri de polimeri cu grad de polimerizare redus, grupele finale (fiind în număr mai mare) determină proprietăţile substanţei. Pentru „închiderea" macromoleculelor se folosesc tetraclorura de carbon, cloroform etc., a căror concentraţie (relativ mare) reglează lungimea lanţurilor de polimeri, de exemplu (vezi [4.59]):



[4.59]

BCU IAŞI CENTRALA UNIVERSITY LIBRARY

Polimerizarea derivaţilor vinilici este metodă industrială pentru obţinerea maselor plastice, a fibrelor sintetice şi a cauciucului sintetic. Industria maselor plastice este în continuă dezvoltare şi reprezintă, aproape în fiecare ţară, o ramură de bază a industriei chimice.

Obţinerea polimerilor se face, în general, prin polimerizare în bloc, în emulsie sau în soluţie şi, mai rar, prin polimerizare în suspensie. Pentru iniţierea reacţiei se folosesc derivaţi peroxidici organici şi anorganici, ca peroxid de benzoil, persulfat de sodiu, hidroperoxid de cumen etc. (în prezenţa sulfatului de Fe(II), vezi şi [1.4]).

Produşii cei mai importanţi sînt:

policlorură de vinil (PVC), vezi D.3.1.5. şi tabelul 4.18;
polietilenă (de presiune ridicată);
polistiren;
copolimeri butadienă-stiren (Buna S), vezi tabelul 3.31, şi acrilonitril-butadienă (Buna N), vezi tabelul 3.31 şi 4.18;
poliacetat de vinil şi alcool polivinilic (PVAc-latex, gumă de mestecat), vezi tabelul 4.18;
polimetacrilat de metil (piacril, plexiglas, sticlă organică), vezi tabelul 3.31;
politetrafluoretilenă (teflon), vezi tabelul 2.71;
poliacrilonitril (orlon, dralon, PAN), vezi tabelul 3.31 şi 4.18.

Polimerii cu grad de polimerizare mic (telomeri) cîştigă din ce în ce mai mult teren la nivel industrial. Astfel, prin tratarea α, α, α-triclor-ω-clorparafinelor cu amoniac, urmată de saponificare, se obţin ω-aminoacizi, a căror lactame sînt monomerii poliamidelor.

Obţinerea polistirenului (polimerizare în soluţie)

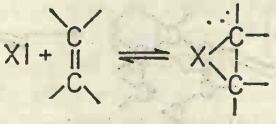
Într-o eprubetă cu refrigerent deget se introduc 2 g stiren proaspăt distilat (în prezenţă de sulf), dizolvat în xilen, 50 mg peroxid de benzoil şi se încălzesc timp de 2 ore la 80°C pe baie de apă. Soluţia fierbinte se toarnă într-un mojar cu metanol (100 ml). Produsul se sfărîmă bine, se filtrează după două ore, se spală cu metanol, pentru a îndepărta monomerii sau moleculele de solvent înglobat, şi se usucă într-un exicator de vid.

Polimerizarea în suspensie a stirenului şi *copolimerizarea stiren-izopren în emulsii*, vezi în: SORENSON, W. R., *J. chem. Educat.*, 42 (1965), 8.

4.4. Cicloadiţie. Sinteze dien (Reacţia Diels-Alder)

Reacţiile de adiţie prin formare de cicluri sînt metodele de bază pentru sinteza ciclurilor cu carbon şi cu heteroatomi.

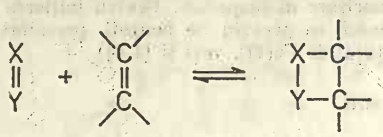
Cicloadiţia 1+2 duce la formarea ciclurilor cu trei atomi:



[4.60]

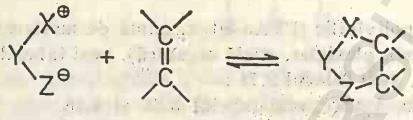
X poate să fie R_2C:, R—N: (vezi şi D.8.4.5.). Reacţiile de epoxilare (D.4.1.6.) şi de formare a tiiranilor intră tot în categoria acestor reacţii.

Prin *cicloadiție-2 + 2* se obțin cicluri cu patru atomi. La aceste tipuri de reacții, importanță deosebită are dimerizarea termică, fotochimică, a olefinelor, spre a da sisteme de tipul ciclobutanului:



[4.61]

Adiția-1,3 dipolară duce la obținerea ciclurilor cu cinci atomi. Importanță deosebită au ciclurile cu heteroatomi:



[4.62]

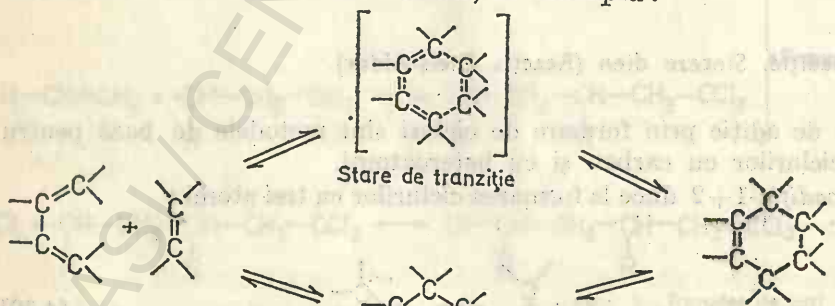
Ca reactanți 1,3-dipolari se pot aminti diazoderivații $^{\oplus}\overline{N}=\overline{N}-\overline{C}H^{\ominus}-R$ (vezi D.8.4.4.), azidele $^{\oplus}\overline{N}=\overline{N}-\overline{N}^{\ominus}-R$, oxizii de nitril $R-{}^{\oplus}\overline{C}=\overline{N}-\overline{O}|^{\ominus}$, nitriliminele $R-{}^{\oplus}C=\overline{N}-\overline{N}^{\ominus}-R$ și nitrililidele $R-{}^{\oplus}C=\overline{N}-\overline{C}R_2^{\ominus}$ care de multe ori se formează direct în amestecul de reacție.

Prin *Adiție-1,4* se obțin cicluri cu șase atomi. Cea mai reprezentativă reacție este *sinteza dien* (*reacția Diels-Alder*):

[4.63]

Reacțiile dien sînt deosebit de importante în sinteza organică. Ele posedă stereospecificitate foarte ridicată (vezi mai jos).

Formarea legăturilor la cicloadiție, ca și reacțiile ce decurg cu ruperea ciclurilor, pot avea loc paralel, într-o singură treaptă, sau consecutiv, în două sau mai multe trepte de reacție. În acest ultim caz, etapele intermediare pot fi stări ionice sau radicali, de exemplu:



[4.64]

[4.65]

Posibilitatea reacţiilor paralele (sincrone) depinde de proprietăţile de simetrie ale orbitalilor care interacţionează. Se ştie că în aceste reacţii, fiecare orbital de legătură cu o anumită simetrie, din substanţa iniţială, trebuie să se transforme în orbital de legătură în produsul final, cu păstrarea simetriei. Această legitate poartă numele de *regula lui Woodward-Hoffmann* şi, pe scurt, arată că *în reacţiile sincrone simetria orbitalilor se păstrează* (vezi literatura de la sfîrşitul acestei cărţi !).

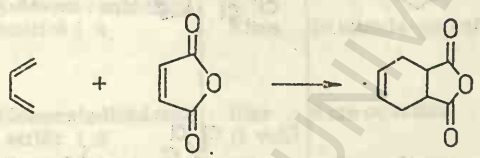
Din cele arătate mai sus rezultă două observaţii importante :

a). adiţia-1,2 şi reacţia inversă (vezi [4.61]) pot avea loc sincron numai ca reacţii fotochimice. Pe cale termică, un proces sincron este interzis ; reacţia decurge în acest caz în mai multe trepte ;

b). adiţia-1,4 şi reacţia inversă de rupere a ciclului [4.63] sînt permise termic şi interzise fotochimic.

Sinteze dien (reacţia Diels-Alder)

La aceste sinteze are loc cicloadiţia în poziţia 1,4 a unui compus nesaturat (filodienă) la un sistem de duble legături conjugate (dienă). Produsul de reacţie este un sistem ciclic (derivat al ciclohexenei) cu şase atomi, de exemplu :



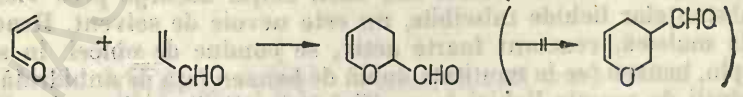
[4.66]

Butadienă (Dienă) — Anhidridă maleică (Filodienă) — Anhidridă tetrahidroftalică

Mecanismul reacţiilor dien nu este complet elucidat. Reacţia decurge în condiţii foarte bune dacă partenerii reactanţi au caracter net diferit din punct de vedere electronic. Astfel se întîmplă cînd diena posedă densitate mare de electroni şi filodiena are lipsă de electroni sau invers.

În rolul dienelor se încadrează foarte bine dienele alifatice (de exemplu, butadiena-(1,3)), ciclice (de exemplu, ciclopentadiena), derivaţii aromatici (de exemplu, antracen) şi dienele heterociclice (de exemplu, furan).

Ca filodiene se pot folosi olefine sau acetilene cu substituenţi puternic electrofili, ca clor, grupări carbonil, nitro, nitril sau rest alcoxidic. Deosebit de apreciată este, datorită reactivităţii ridicate, anhidrida maleică. Tot ca filodiene pot funcţiona şi derivaţii carbonilici α,β -nesaturaţi, ca acroleina, metilvinilcetona şi altele, dar pot funcţiona şi ca diene dînd sinteze dien cu ele însăşi. Reacţia decurge după principiul „densităţii maxime de oxigen" :

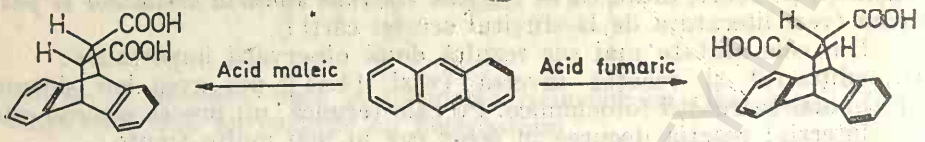


[4.67]

La reacţii dien pot participa numai *cis*-dienele ; cele în forma *trans* nu dau aceste reacţii (de exemplu).

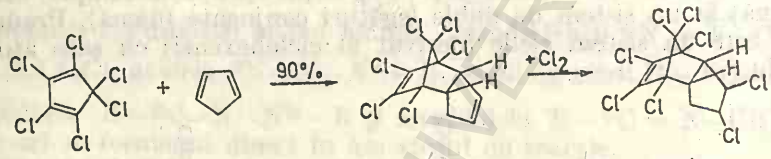
În reacţiile controlate cinetic, dintre stereoizomerii endo şi exo [1]) posibili, se formează un produs endo cu stabilitate termodinamică mai mică (vezi [4.69]).

Sinteza dien este o reacţie stereospecifică, adică o adiţie *cis*, în care, la „aducţii", dien, substituenţii filodienei menţin poziţiile lor relative:

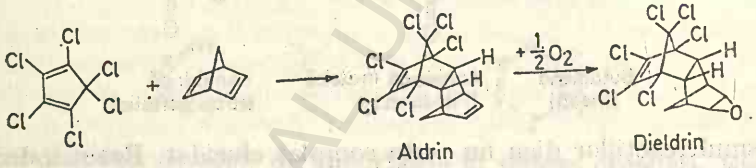


[4.68]

În tehnică, sintezele dien se folosesc, printre altele, la fabricarea insecticidelor (clordan, aldrin, dieldrin):



[4.69]



(Cum aţi prepara epoxidul?)

Condiţii de lucru pentru sinteza Diels-Alder (tab. 4. 70)

Sintezele dien la temperaturi mai ridicate ating repede echilibrul, motiv pentru care randamente de reacţie apreciabile se ating numai la temperaturi suficient de coborîte. De obicei, nu se foloseşte catalizator (nu este nevoie), deşi în unele cazuri prezenţa acidului tricloracetic sau a triclorurii de aluminiu are efect pozitiv asupra procesului. Compuşii cu tendinţă de polimerizare necesită prezenţa unui inhibitor de polimerizare (de exemplu hidrochinonă).

Ca mediu de reacţie se pot folosi solvenţi inerţi (benzen, toluen, xilen) dacă reactanţii nu sînt miscibili sau dacă adiţia decurge prea violent. În cazul substanţelor lichide miscibile, nu este nevoie de solvent. Reacţiile cu anhidrida maleică, reactant foarte activ, se conduc de obicei în solvenţi, de exemplu, benzen (se ia cantitate dublă de benzen faţă de anhidridă).

Produşii de reacţie lichizi se purifică prin distilare, iar cei solizi, care apar ca precipitat, cristalizează din soluţie, la evaporarea solventului, se filtrează şi se purifică prin recristalizare.

[1]) Nomenclatura, la nota de la pag. 307.

Metoda descrisă se aplică şi la semimicropreparaţie.

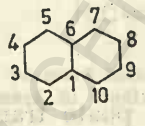
O variantă fără presiune a reacţiei dintre butadienă şi anhidrida maleică este descrisă în: COPE, A. C. şi HERRICK, E. C., „Org. Syntheses", Coll. vol. IV (1963), 890.

Tabelul 4.70

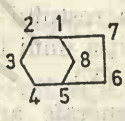
Sinteze Diels-Alder

Produs[1]	Dienă : filodienă (raport molar)	Solvent	Condiţii	Constante fizice	Randament %
AnhidridăΔ^4-tetrahidroftalică	Butadienă : anhidridă maleică 1 :1	Benzen	5 ore la 100°C în tub de presiune sau autoclavă	*p.t.*103° (ligroină)	90
Δ^3-Tetrahidrobenzaldehidă	Butadienă : acroleină 1 :1	fără	1 oră la 100°C tub de presiune	$p.f._{13}$51°C	90
Anhidrida acidului biciclo[2-2-2]octen-(5,6)-dicarboxilic	Ciclohexadienă[2]:anhidridă maleică 1 :1	Benzen	30 minute cu reflux	*p.t.*147°C (ligroină)	90
Anhidrida acidului biciclo[2,2,2]2,3:5,6-dibenzo(2,5)octadien-dicarboxilic	Antracen : anhidridă maleică 1 :1	Xilen	10 minute cu reflux	*p.t.* 262°C (xilen)	90
Acid norbornen (2)-(5)-carboxilic	Ciclopentadienă:acid acrilic 1 :2	Eter (1 vol.)	6 ore cu reflux	$p.f._{22}$132°C	80
bis-(endoetilen)-octahidro-antrachinonă	Ciclohexadienă[2] : *p*-benzochinonă 4 : 1	fără	24 ore cu reflux	*p.t.*196°C (etanol)	80
2-etoxi-2,3-dihidropiran	Acroleină[3] : eter etilvinilic 4 :5	fără	2 ore la 185°C în autoclavă	$p.f._{100}$109°C n_D^{20} 1,4420	86

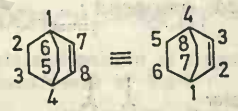
[1]) Denumirea corectă şi raţională a produşilor rezultaţi din sinteze dien, cu structură biciclică, se face în felul următor : după cuvîntul „biciclo", urmează în paranteză numărul atomilor care fac parte din punte, fără capii de punte, apoi denumirea derivată din numărul total al atomilor din ciclu. Numărătoarea atomilor componenţi pleacă de la un cap de punte, spre puntea cea mai lungă, se întoarce prin puntea imediat următoare ca mărime şi, în final, se numerotează atomii din cea mai scurtă punte :



Biciclo [4,4,0] decan (I)



Biciclo [3,2,1] octan (II)



Biciclo [2,2,2] octenă-(2) (III)

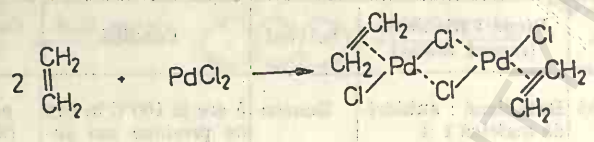
[2]) proaspăt distilată pe sodiu

[3]) proaspăt distilată în prezenţă de hidrochinonă. În vasul de captare a distilatului se adaugă de asemenea hidrochinonă (1 %), pentru a evita polimerizarea în timpul sintezei dien.

4.5. Adiție prin cataliza metalelor și metalocomplecșilor

4.5.1. Reacțiile olefinelor în cataliza omogenă

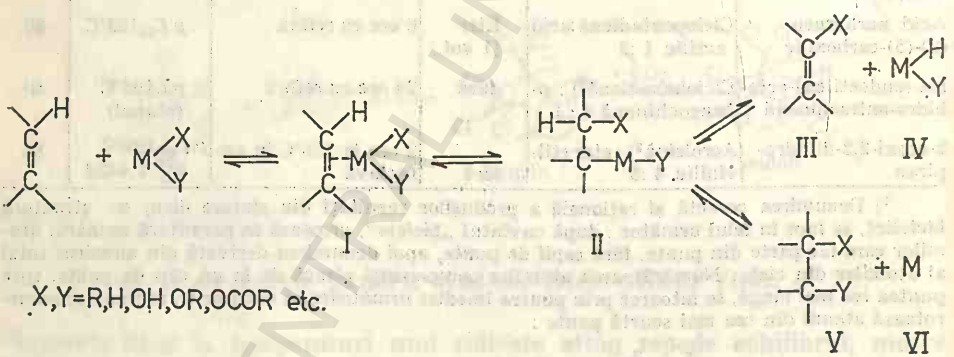
Olefinele formează complecși π cu majoritatea sărurilor și complecșilor metalelor tranziționale (Fe, Co, Ni Pd^{II}, Pt^{II}, Cu^{I}, Ag^{I} etc.):



[4.71]

Formarea legăturilor în acești complecși se bazează pe de o parte pe cedarea electronilor π de către olefină la atomul metalic, iar pe de altă parte, pe deplasarea electronilor de pe orbitalii *d* ai atomului metalic pe orbitalii de antilegătură π* ai olefinei (donație inversă).

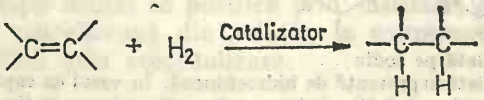
Formarea acestor complecși duce la slăbirea legăturii duble în olefină, care poate să dea reacții ce în stare liberă nu pot avea loc. Una dintre aceste reacții caracteristice o constituie așa-numita *reacție de intercalare.* În această reacție, olefina este plasată între atomul central M și un ligand mai îndepărtat X:



[4.72a–b]

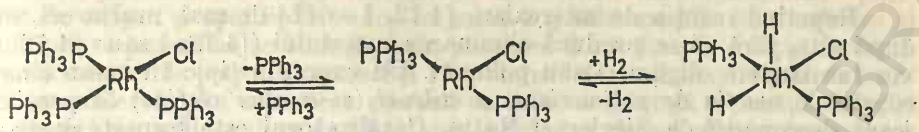
Compusul alchil-metalic rezultat (II) se poate transforma sau prin eliminarea unui ion de hidrură din poziția β a restului alchilic și atunci rezultă o olefină cu substituent X, sau prin adiția unui ligand Y și reducerea metalului, formînd un produs de adiție (V).

Exemple de reacții, conform schemei generale arătate în [4.72], sînt *procesele de hidrogenare prin cataliză omogenă:*



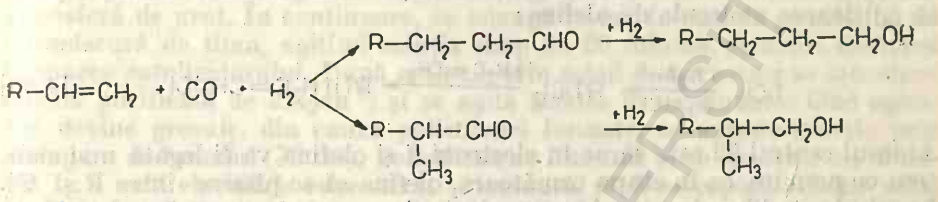
[4.73]

În aceste reacţii apar complecşi de forma X=Y=H, formaţi din hidrogen şi catalizator, de exemplu :



[4.74]

Tratînd olefinele cu amestec H_2/CO, în prezenţa catalizatorilor metalici cu cobalt sau rodiu, se obţin aldehide, respectiv alcooli (*sinteze oxo*) :



[4.75]

Reacţia decurge după un mecanism analog celui arătat în [4.72], în plus, mai apare şi reacţia de intercalare a lui CO în legătura alchil-metal :

$$Co_2(CO)_8 + H_2 \rightleftharpoons 2HCo(CO)_4 \rightleftharpoons 2HCo(CO)_3 + 2CO$$

$$RCH{=}CH_2 + HCo(CO)_3 \rightleftharpoons HCo(RCH{=}CH_2)(CO)_3 \rightleftharpoons RCH_2{-}CH_2{-}Co(CO)_3$$

$$RCH_2{-}CH_2{-}Co(CO)_3 + CO \rightleftharpoons RCH_2{-}CH_2{-}Co(CO)_4 \rightleftharpoons RCH_2{-}CH_2{-}CO{-}Co(CO)_3$$

$$RCH_2{-}CH_2{-}CO{-}Co(CO)_3 + H_2 \longrightarrow RCH_2{-}CH_2{-}CHO + HCo(CO)_3$$

[4.76]

Pe această cale se obţin industrial amestecuri de alcooli graşi, care sînt prelucraţi mai departe (sinteza detergenţilor) şi se obţin sulfaţii alcoolilor respectivi (vezi [2.31] şi D.7.1.8.1.).

Tot după un mecanism de felul [4.72a] are loc şi *reacţia de oxidare a etilenei la aldehidă acetică*, în prezenţa $PdCl_2/CuCl_2$ (proces Wacker) :

$$H_2C{=}CH_2 + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow CH_3{-}CHO \qquad [4.77]$$

Procesul este folosit pe scară industrială. În cursul reacţiei, molecula de etilenă legată în complex se intercalează în legătura HO—Pd :

$$PdCl_4^{2\ominus} + C_2H_4 + 2H_2O \rightleftharpoons [HO{-}Pd(C_2H_4)Cl_2]^{\ominus} + H_3O^{\oplus} + 2Cl^{\ominus}$$

$$[HO{-}Pd(C_2H_4)Cl_2]^{\ominus} \longrightarrow [HOCH_2CH_2{-}PdCl_2]^{\ominus} \qquad [4.78]$$

$$[HOCH_2CH_2{-}PdCl_2]^{\ominus} \longrightarrow H^{\oplus} + CH_3CHO + Pd + 2Cl^{\ominus}$$

Complexul hidroxialchil-paladiu se fragmentează în aldehidă acetică şi paladiu metalic, care cu $CuCl_2/O_2$ se reoxidează la $Pd^{2\oplus}$:

$$Pd + \frac{1}{2}O_2 + 2H^{\oplus} \xrightarrow{CuCl_2} Pd^{2\oplus} + H_2O \qquad [4.79]$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Procesul se poate generaliza și servește la transformarea unei legături C—H, la legătura dublă a olefinei, în C—X (de exemplu, acetat de vinil, acrilonitril, clorură de vinil etc.).

Repetînd reacția de intercalare [4.72, I → II] de mai multe ori, una după alta, fără să se producă eliminarea metalului ([4.72a] sau [4.72b]), vor lua naștere oligomeri sau polimeri. Un exemplu tipic în acest sens îl constituie *reacția de polimerizare a etilenei (și a altor olefine) la presiune joasă*, descoperită de Ziegler și Natta. Catalizatorul este format dintr-un compus al unui metal tranzițional, de exemplu $TiCl_3$, și un derivat organometalic, metalul fiind din primele trei grupe principale ale sistemului periodic, de exemplu $(C_2H_5)_3Al$. În urma alchilării apare complexul titan-alchil, la care atomul central, avînd valențe de coordinare vacante, poate să adiționeze molecule de olefine:

$$TiCl_3 \xrightarrow[-R_2AlCl]{+R_3Al} RTiCl_2 \xrightarrow{+H_2C=CH_2} RTi(H_2C=CH_2)Cl_2 \qquad [4.80]$$

Atomul central Ti este sărac în electroni *d* și olefina va fi legată mai slab, ceea ce permite, ca în etapa următoare, olefina să se plaseze între R și Ti. Locul rămas liber la atomul central va fi ocupat de o nouă moleculă de olefină:

$$RTi(H_2C=CH_2)Cl_2 \rightarrow R-CH_2-CH_2-TiCl_2 \xrightarrow{+H_2C=CH_2} RCH_2CH_2-Ti(H_2C=CH_2)Cl_2 \rightarrow \text{etc.} \qquad [4.81]$$

Reacția repetîndu-se, are loc formarea polimerilor. Acest gen de polimerizare decurge stereoselectiv (în polipropilenă, de exemplu, fiecare al doilea atom de carbon este asimetric!)

$$-\overset{*}{C}H(CH_3)-CH_2-\overset{*}{C}H(CH_3)-CH_2-\overset{*}{C}H(CH_3)- \qquad [4.82]$$

Documentați-vă în acest context despre polimerizarea atactică, sindiotactică și izotactică și importanța lor practică pentru proprietățile polimerilor.

Prepararea polietilenei

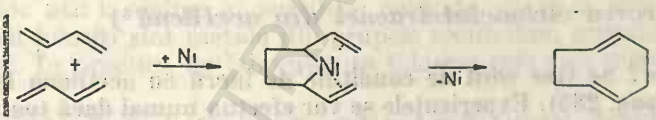
Catalizatorul descris în cele ce urmează (amillitiu/tetraclorură de titan) este mai potrivit pentru reacția de polimerizare fără suprapresiune a etilenei, pe scară de laborator, decît amestecul trialchilaluminiu/tetraclorură de titan, greu de obținut și inflamabil. Pentru reușita experimentului se cer condiții ermetice (atmosferă lipsită de apă și oxigen).

400 ml eter de petrol (*p. f.* 80°C), uscat pe hidroxid de potasiu, se dezaerează, prin încălzire la fierbere la reflux și barbotare de azot[1]) purificat, timp de cîteva minute. După răcire, se iau de aici 50 ml și se introduce

[1]) vezi anexa cu reactivi.

într-un balon de 250 ml cu trei gîturi, evacuat și spălat cu azot. Balonul este prevăzut cu agitator, refrigerent cu reflux, tub de barbotare a gazelor și pîlnie de picurare. În timpul lucrului se barbotează încontinuu azot purificat de oxigen și apă. Se introduc în balon 3 g litiu metalic tăiat mărunt și sub agitare puternică se adaugă, prin picurare, 2 ml dintr-o soluție formată din 25 ml eter de petrol (dezaerat) și 18 g clorură de amil. După pornirea reacției (se observă prin separarea clorurii de litiu) se adaugă și restul soluției de clorură de amil, în timp de 20 minute, agitînd și răcind soluția cu amestec de sare-gheață. Se mai agită încă 2,5 ore, se lasă să se sedimenteze cantitativ clorura de litiu și cu o pipetă cu siguranță, spălată în prealabil cu azot, se scot 30 ml din soluția [1]) limpede și se introduc într-un balon de 500 ml cu trei gîturi (cu refrigerent de reflux, agitator și tub de barbotare), sub atmosferă de azot. În continuare, se adaugă restul de eter de petrol și 2 ml tetraclorură de titan, agitînd soluția timp de 20 minute, pentru a desăvîrși formarea catalizatorului. După aceasta, prin tubul de barbotare se introduce etilenă purificată de oxigen [2]) și se agită soluția în continuare. Cînd agitarea devine greoaie, din cauza polietilenei formate, se oprește reacția prin adăugare de butanol (30 ml). Polietilena se filtrează și se spală cu un amestec 1 : 1 acid clorhidric concentrat și metanol, pînă ce capătă culoare albă. În final se spală cu apă și se usucă la 80°C. Purificarea se face prin dizolvarea polietilenei în tetralină sau decalină și se lasă la rece pentru separare. *p.t.* 120—130°C.

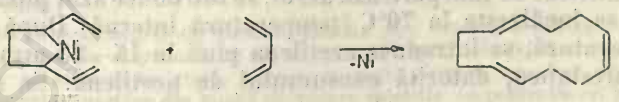
Prin *polimerizarea* (*oligomerizarea*) *ciclică a olefinelor și a acetilenelor* se prepară olefine cu structură complicată, olefine ciclice și cicloparafine. Un exemplu în acest sens se va arăta în cazul butadienei. În reacția de dimerizare, două molecule de butadienă formează un complex cu un atom central (Ni). Acesta din urmă, trecînd în forma $Ni^{2\oplus}$, formează un complex bis-π-alilic cu un lanț alcătuit din opt atomi de carbon:



[4.83]

Eliminarea nichelului duce la *trans*, *trans*-ciclooctadienă-(1,5), care prin dehidrogenare catalitică dă ciclooctatetraenă (COT).

Complexul cu nichel poate adiționa o altă moleculă de butadienă dînd *trans*, *trans*, *cis*-ciclododecatrienă-(1,5, 9), produs de trimerizare cu importanță industrială:



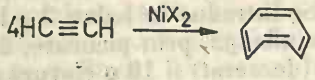
[4.84]

Prelucrarea în continuare a acestui produs, prin metodele cunoscute, duce la ciclododecanonă (→nylon 12), la diacidul 1,12-dodecanic (componenta acidă în fabricarea poliesterilor, poliamidelor etc.).

[1]) Cantități mici de clorură de litiu nu deranjează. Urmele de solvent și litiu se descompun fără probleme cu etanol!

[2]) Eliminarea oxigenului din etilenă se face ca la azot (vezi anexa cu reactivi).

Acetilena, în prezența catalizatorilor pe bază de nichel, formează tetrameri ciclici:



[4.85]

Prepararea trans, trans, cis-ciclododecatrienei [1])

Atenție! Reactanții nu trebuie să aibă nici urme de umiditate [2]). Reacția se conduce în atmosferă de gaz inert purificat.

Într-un balon de 1 l cu patru gîturi, cu termometru intern, agitator, tub de barbotare și refrigerent cu reflux terminat într-un numărător de bule cu ulei de parafină, se introduc 400 ml benzen bine uscat, 160 mmol hidrură de calciu și 40 mmol clorură de aluminiu anhidră (se formează o suspensie fină). Se agită sub gaz protector, timp de 3 ore, și în final se adaugă 20 mmol tetraclorură de titan. După încă o jumătate de oră de agitare, ajungînd temperatura la 40°C (baie de apă), se înlocuiește baia de apă cu gheață și sare. În aceste condiții, se barbotează butadienă uscată cu un debit astfel reglat ca prin numărătorul de bule să nu iasă gaz. După cca 40 minute se oprește introducerea butadienei și se continuă agitarea încă o oră. În final se adaugă 50 ml acetonă și se filtrează polibutadiena precipitată.

Reziduul se distilă la vid, apoi se fracționează la 20 torr și se captează separat fracțiunea principală între 110—120°C. Puritatea se controlează prin cromatografie de gaze și dacă e nevoie se distilă din nou pe o coloană Vigreux — 20 cm $p.f._{20} = 115$°C; $n_D^{20} = 1{,}5078$. Randament, 80—85%.

Prepararea ciclooctatetraenei din acetilenă [3])

Atenție! Se ține cont de condițiile de lucru cu acetilena la suprapresiune (pag. 295). Experiențele se vor efectua numai dacă toate măsurile de siguranță sînt luate, în special dacă este conectat, între autoclavă și butelia de acetilenă, ventilul de contrapresiune de siguranță!*

Într-o autoclavă de 2 l, cu posibilitate de agitare, se introduce un amestec format din 20 g acetilacetonat de nichel [4]), 60 g carbură de calciu fin pulverizată, la care se adaugă 500 ml tetrahidrofuran [5]). Prin spălare de mai multe ori cu azot purificat se îndepărtează aerul, se introduce azot pînă la presiunea de 5 atm și se încălzește la 70°C (temperatură internă). După ce s-a atins această temperatură, se introduce acetilena pînă la 15—25 atm. În timp, se micșorează presiunea, datorită consumului de acetilenă. Se repetă intro-

---

[1]) După Breil, H. și alții, *Makromol. Chem.*, 69 (1963), 18.

[2]) Vezi anexa cu reactivi.

[3]) Vezi: Reppe, W. și alții, *Liebigs Ann. Chem.*, 560 (1948), 1.

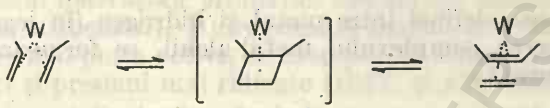
* Intrarea produsului alcalin din autoclavă în butelia de acetilenă poate duce la explozie (N.T.).

[4]) Vezi anexa cu reactivi.

[5]) Vezi anexa cu reactivi.

ducerea acetilenei pînă la stabilizarea presiunii. După cca 30—60 ore (timp de reacție) autoclava se răcește (se evacuează gazele în aer liber !), se filtrează amestecul și se fracționează pe o coloană Vigreux — 20 cm, la presiunea de 60 torr. După îndepărtarea solventului împreună cu mici cantități de benzen, urmează ciclooctatetraena, un lichid galben auriu, care distilă la 64—65°C. Fracționarea se repetă încă o dată. $p.f._{60} = 64—65°C$; $p.f._{17} = 42—42,5°C$; $n_D^{20} = 1,5390$. **Randament, 200 g.**

Mecanismul de formare a complecșilor cu metale tranziționale grele se găsește și în reacțiile de metateză ale olefinelor. Ca un exemplu concret în acest sens, se poate da reacția de formare a unei molecule de etenă și butenă-(2) din descompunerea a două molecule de propenă, în prezența unui catalizator pe bază de wolfram :



[4.86]

Complexul cu ciclu de patru nu apare obligatoriu.

4.5.2. Hidrogenarea prin cataliză eterogenă

Adiția hidrogenului la legături C—C nesaturate este un proces care decurge foarte ușor și are o largă răspîndire și aplicabilitate. Legăturile nesaturate neactivate nu sînt afectate de reducători, ca zinc și acid clorhidric, amalgam de sodiu, sodiu și alcool (vezi D. 7.1.8.), substanțe care sînt reducătorii obișnuiți pentru legăturile multiple activate. Adiția catalitică a hidrogenului gazos însă, are loc atît la olefine și acetilene activate cît și la cele neactivate. Catalizatorii folosiți sînt metale din grupele secundare, precum și sulfurile și oxizii lor. În practica de laborator se folosesc mai ales metale.

Catalizatorul se găsește de obicei sub formă de pulbere fin divizată. Prepararea lui se poate face în mai multe feluri :

a) *catalizatori „negri"* : se obțin prin reducerea sărurilor în soluție. Se utilizează numai proaspăt preparați.

b) *catalizatori Adams* : platină și paladiu fin pulverizate, obținute prin reducerea oxizilor care nu „îmbătrînesc" cu hidrogen, chiar în vasul de reacție ;

c) *catalizatori Raney (catalizator cu schelet)* : catalizatorul activ este sub formă de metal spongios, obținut din aliaje binare (Ni, Fe, Cu, Co cu Al sau Si), prin dizolvarea unui partener în acizi sau baze ;

d) *catalizatori pe suport* : negrul de platină, paladiu etc., materiale scumpe, de multe ori se folosesc sub formă fin dispersată pe suprafața unui suport. În felul acesta devine posibilă utilizarea lor pe scară industrială. Adesea, se poate observa un efect sinergetic la aceste suporturi, care sînt inactive din punct de vedere catalitic (suporturile cel mai des folosite : cărbune, silicagel, oxid de aluminiu, sulfați și carbonați ai metalelor alcalino-pămîntoase) ;

e) *oxizi și sulfuri* : acești catalizatori sînt deosebit de rezistenți față de otrăvuri și totodată sînt foarte ieftini. Sînt larg răspîndiți în industrie (cromit de cupru, cromit de zinc, sulfură de molibden, sulfură de wolfram etc.).

Mecanismul reacțiilor de hidrogenare eterogenă este oarecum asemănător cu cel cunoscut din reacțiile omogene. Pe suprafața catalizatorului

se adsoarbe atît hidrogenul cît şi olefina, prin formarea unor complecşi superficiali (chemosorbţie), de exemplu :

$$M + \frac{1}{2}H_2 \rightleftharpoons M{-}H$$

$$2M + H_2C{=}CH_2 \rightleftharpoons \underset{M}{CH_2}{-}\underset{M}{CH_2} \qquad [4.87]$$

M - Atom de metal pe suprafaţa catalizatorului

Prin deplasarea olefinei între metal şi hidrogen (în legătura M—H), urmată de reducerea complexului metal-alchil, se formează molecula de hidrocarbură saturată :

$$\underset{M}{H} + \underset{M\ \ M}{CH_2{-}CH_2} \rightleftharpoons 2M + \underset{M}{CH_3{-}CH_2} \qquad [4.88]$$

$$\underset{M}{CH_3{-}CH_2} + \underset{M}{H} \longrightarrow CH_3{-}CH_3 + 2M$$

Hidrogenarea în prezenţa catalizatorilor metalici, de tipul metalelor rare, decurge cu viteză mai mare în mediu acid decît în mediu alcalin şi mai bine în solvenţi polari decît în cei nepolari.

Capacitatea de reacţie a olefinelor nu este foarte diferenţiată. Legătura triplă reacţionează deosebit de activ în reacţia de hidrogenare şi dacă se întrerupe reacţia la timpul potrivit, se pot obţine produşi de adiţie olefinici. În industrie, în acest scop, se poate folosi drept catalizator paladiu otrăvit parţial cu săruri de metale grele sau chinolină. În hidrogenarea substanţelor aromatice, din cauza stabilităţii lor deosebite, se impun condiţii de reacţie mai drastice decît la olefinele obişnuite. Aromaticele condensate se hidrogenează relativ uşor la primul ciclu, ultimele necesitînd condiţii de reacţie mai energice (numai unul din cicluri posedă caracter aromatic 100%). Derivaţii aromatici cu catene laterale nesaturate se hidrogenează foarte uşor la nivel de catenă.

Despre hidrogenarea altor sisteme nesaturate (derivaţi nitro, carbonil, nitrozo sau nitrili, azometine etc.) se va discuta la D.7. şi D.8.

Hidrogenarea legăturii duble C=C în prezenţa grupei carbonil se tratează la D.7.1.8. (vezi şi tabelul 4.92).

Hidrogenarea catalitică are loc în mediu acid sau neutru şi seamănă cu o adiţie în poziţia *cis*. Acest lucru se observă bine la hidrogenarea acidului salicilic (sau a esterilor acestuia) pe platină sau Ni-Raney, cînd se produce cu precădere acid *cis*-hexahidrosalicilic (ester).

Efectuarea reacţiilor de hidrogenare catalitică

a) *Catalizatori*

În experienţe de laborator, hidrogenarea compuşilor nesaturaţi se face în prezenţa catalizatorilor platină [1]), paladiu sau Ni-Raney. Dintre aceştia, platina este cea mai activă; în prezenţa ei se pot hidrogena fără suprapresiune şi la temperatura camerei, chiar şi hidrocarburile aromatice foarte stabile. Ni-Raney şi paladiu (sub formă de oxid sau pe un suport, ca cărbune activ, sulfat de bariu sau de stronţiu, carbonat de calciu) nu ating activitatea platinei, dar sînt des folosiţi la hidrogenarea, la temperatura camerei, a hidrocarburilor nesaturate (cu legături duble, triple), dar fără caracter aromatic. În felul acesta este posibilă hidrogenarea selectivă, de exemplu în cazul derivaţilor aromatici nesaturaţi, numai în catenele laterale (stiren la etilbenzen). Hidrogenarea nucleului aromatic în prezenţa catalizatorilor mai puţin activi, de exemplu Ni-Raney, se poate face numai la temperaturi şi presiuni mai ridicate (150°C şi 150—200 atm).

Activitatea catalizatorilor depinde în mare măsură de procedeul de preparare. Alegerea catalizatorului se face în funcţie de stabilitatea substanţei care urmează să fie hidrogenată (stabilitate termică, stabilitatea faţă de medii acide, alcaline etc.), în funcţie de aparatura disponibilă şi preţul catalizatorului.

Majoritatea catalizatorilor de hidrogenare sînt foarte sensibili la otrăvire [2]) cu substanţe ce conţin sulf sau halogeni. Din aceste motive, reactanţii şi solventul trebuie foarte bine purificaţi [3]).

b) *Solvent*

În hidrogenarea catalitică, cel mai des se folosesc solvenţii: apă, alcooli, metanol, ester acetic, dioxan [4]), acid acetic glacial şi amestecuri ale acestora. Dacă reactanţii sînt substanţe lichide, se poate renunţa la solvenţi. În ceea ce priveşte catalizatorii, în cazul oxidului de platină, se lucrează în mediu neutru sau acid, iar cu Ni-Raney numai în mediu alcalin, eventual neutru.

c) *Aparate*

Substanţa de hidrogenat, solventul şi catalizatorul se amestecă bine în atmosferă de hidrogen, pentru a ajuta contactarea hidrogenului cu catalizatorul. Ca vase de reacţie se folosesc sau autoclave sau recipiente oscilante (vezi fig. 4.89 a). Vasele se umplu numai parţial cu amestec de reacţie, pentru a permite agitarea soluţiei.

---

[1]) Sub formă de oxid de platină (catalizator Adams, vezi mai sus).

[2]) Un exemplu de otrăvire *intenţionată* (parţială), vezi în reacţia Rosenmund (D.7.1.8.1.) şi hidrogenarea parţială a acetilenei.

[3]) Se pot înlătura mici cantităţi de otrăvuri prin fierberea soluţiei cu Ni-Raney. Apoi se înlocuieşte catalizatorul şi se poate efectua hidrogenarea.

[4]) Nu la temperaturi mai ridicate de 150°C (pericol de explozie !).

Vasul de reacţie rămîne legat în permanenţă de rezervorul de hidrogen (gazometru), pentru alimentarea continuă cu hidrogen (fig. 4.89a), realizînd o mică suprapresiune. Folosind o aparatură de construcţie mai specială se poate lucra chiar la 1—2 atm, sub încălzire sau răcire.

De multe ori, este utilă folosirea unui vas cu agitare magnetică (fig. 4.89b), care poate să fie un balon Erlenmeyer de 300 ml., cu *fund rotund*

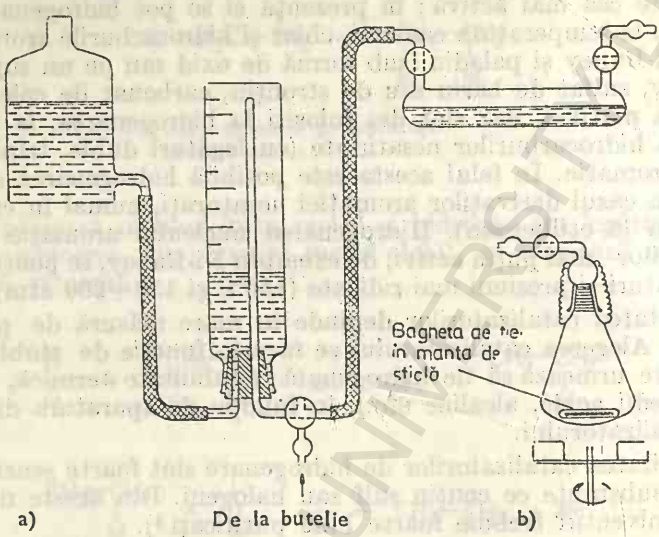


Fig. 4.89. Instalaţie pentru hidrogenare catalitică : a) aparat vibrator ; b) vasul de hidrogenare cu agitator magnetic

şi şlif conic NS 29. Un asemenea vas se poate vida fără pericol de implozie (100 torr) şi se poate umple pînă la 200 ml cu soluţie (30—50 g substanţă).

Autoclavele se folosesc la cantităţi mai mari de substanţă (vezi A.1.8.2.), unde, prin mărirea presiunii de lucru, se obţin viteze de reacţie apreciabile, fără să se utilizeze cantităţi mari de catalizator. Ridicarea temperaturii de lucru nu este totdeauna indicată, datorită apariţiei reacţiilor secundare, care pot modifica complet natura produşilor de hidrogenare (de exemplu, poate să se producă hidrogenarea nucleului aromatic).

Mod general de lucru pentru hidrogenarea catalitică (tabelul 4.90)

Se va ţine seama de regulile de protecţia muncii arătate la A.1.8.2. ! Înainte de a încălzi autoclava trebuie calculată presiunea maximă ce se va atinge (legea gazelor, regula lui Trouton) ! Hidrogenul se evacuează numai în atmosferă (printr-o capilară de oţel) ! Catalizatorii metalici devin inflamabili în prezenţa amestecului aer-hidrogen. Evacuarea aerului din vasul de reacţie (înainte de a introduce hidrogenul) se poate face numai dacă catalizatorul este complet acoperit cu lichid. Resturile de catalizator nu se aruncă, pot provoca incendii (de exemplu, Ni-Raney se aprinde în contact cu aerul) !

Prepararea catalizatorilor este descrisă în anexa cu reactivi.

Substanța sau soluția de hidrogenat se pune în vasul de reacție și se introduce catalizatorul. Dacă se folosește oxid de platină, un procent de 0,5—1% este suficient; din Ni-Raney (mai ieftin) se poate adăuga 5 — 10% raportat la cantitatea de substanță [1]), iar din cărbune activ paladat, 5%. Recipientul de reacție se evacuează de cîteva ori (3 ori) și se spală de fiecare dată cu hidrogen sau timp mai îndelungat (cca 10 min) cu un gaz inert (azot). Cînd se lucrează cu autoclavă, se introduce de două ori, la presiune, hidrogen, urmată de evacuare.

Se pornește agitarea și se notează în același timp volumul (aparat vibrator, fig. 4.89 a), respectiv presiunea (autoclavă) hidrogenului și timpul. La început se poate observa un consum rapid de hidrogen pînă la saturarea soluției. Oxidul de platină, pentru formare, necesită o perioadă de inducție de cca 5—10 minute, în caz contrar catalizatorul va fi de slabă calitate. Se înregistrează variația consumului de hidrogen în funcție de timp, curba cantitate de hidrogen-timp devenind paralelă cu axa timpului la terminarea reacției. În această situație, se oprește agitarea. Dacă nu se observă o saturație cu hidrogen, înseamnă că aparatul este neetanș sau că hidrogenarea continuă și în alte părți ale moleculei. Dacă scopul lucrării este o hidrogenare parțială, se va întrerupe reacția cînd curba prezintă puncte de inflexiune, aceasta însemnînd că o parte a moleculei a fost hidrogenată. Pentru urmărirea clară a reacției, este nevoie de efectuarea unor calcule în privința variației presiunii sau a volumului, pentru determinarea conținutului de hidrogen. În acest scop, se face apel la legea generală a gazelor [2]).

La terminarea reacției, gazele din vasul de reacție se evacuează în atmosferă, se spală cu gaze inerte, apoi se îndepărtează catalizatorul prin filtrare pe frită de sticlă. Pulberile metalice fin divizate sînt în general pirofore și se manipulează (păstrează) totdeauna în stare umedă. Catalizatorul recuperat, cîteodată, se poate reutiliza într-o altă reacție de hidrogenare. În orice caz, nu se aruncă, în special în cazul metalelor nobile, scumpe. . .

Din amestecul de reacție se îndepărtează solventul, iar reziduul se purifică prin distilare sau recristalizare.

Din tabelul 4.90 se poate observa că în general se poate lucra la temperatura camerei și la presiunea atmosferică. La cantități mai mari de substanță se lucrează în autoclavă, la presiuni și temperaturi mai ridicate. În scopuri semimicropreparative este foarte potrivită instalația din fig. A.49b.

Despre obținerea β-colestanolului din colesterol pe catalizator de platină, se poate informa în: BRUCE, W.F. și RALLS, J.O., „Org. Syntheses", coll. vol. II (1943), 191.

[1]) Ni-Raney și alți catalizatori activi se păstrează tot timpul într-un solvent. Fiind necesar de fiecare dată un catalizator proaspăt preparat, se ia în lucru numai cantitatea strict necesară de substanță (de exemplu, pentru obținerea Ni-Raney, aliaj Ni-Al, cu conținut cunoscut de nichel).

[2]) Abaterea hidrogenului de la comportarea gazului ideal este tratată în: *Houben-Weyl*, vol. IV/2, pag. 260. Se are în vedere faptul că în cazul substanțelor volatile sau dacă se lucrează la temperaturi ridicate, nu se poate neglija presiunea de vapori a amestecului de reacție; vezi nota de la pag. 296.

Tabelul 4.90

Hidrogenarea catalitică a legăturilor nesaturate C—C

Produs	Substanța inițială	Catalizator	Solvent ml · mol^{-1}	Constante fizice	Randament %	Observații, presiune, temperatură
Etilbenzen	Stiren	Ni	fără	*p.f.*136°C n_D^{20} 1,4959	80	
Acid dihidrocinamic	Acid cinamic	PtO_2	Metanol 800	*p.t.*47°C (HCl)	90	mai rezultă și ester metilic. Acidul cinamic se dizolvă în cantitate echivalentă de hidroxid.
Acid dihidrocinamic	Sarea de Na a acidului cinamic	Ni	Apă 300	*p.t.*47°C (HCl)	90	
Acid succinic	Acid maleic	PtO_2	Etanol 1500	*p.t.*185°C (apă)	95	
Butandiol-(1,4)	Butindiol-(1,4)	Pd/cărbune Ni	Metanol 500	$p.f._{23}$129°C	92	
Benzil-acetonă	Benziliden-acetonă	PtO_2, Ni Pd/cărbune	Etanol 150	$p.f._{12}$115°C n_D^{25} 1,5111	95	Ni-Raney neutral se dezactivează cu acid acetic 0,1 % pentru a evita reducerea grupei carbonilice [1] (vezi D.7.1.8.1.) Catalizatorul obținut din 1 g aliaj se spală de două ori cu cîte 15 ml apă și de patru ori cu cîte 15 ml acid acetic 1 %
Dibenzil-acetonă	Dibenziliden-acetonă	PtO_2, Ni Pd/cărbune	Etanol (suspensie)	$p.f._{10}$209°C *p.t.*13°C n_D^{20} 1,5586	80	
Benzil-acetofenonă	Benziliden-acetonfenonă	PtO_2, Ni Pd/cărbune	Ester acetic 1500	*p.t.*73°C (etanol)	90	
Metilizobutil-cetonă	Oxid de mesitil	PtO_2, Ni Pd/cărbune	fără	*p.f.*115°C n_D^{20} 1,3959	95	
2-Metilciclohexanol [2])	*o*-Crezol	Ni	fără	$p.f._{12}$68°C n_D^{20} 1,4636	90	
Dihidrorezorcină	Sarea monosodică a rezorcinei	Ni	Apă 200	*p.t.*104°C (benzen)	95	se dizolvă rezorcină în soluție apoasă de NaOH (1,2 mol NaOH la 1 mol rezorcină); hidrogenarea se face la temperatura camerei, de preferință la 100—200 atm; hidrogenarea totală este necesară; în caz contrar, produsul este o substanță uleioasă; după filtrarea catalizatorului se acidulează cu HCl, se răcește la 0°C și se aspiră la trompă.
Esterul metilic al acidului salicilic	Ester metilic al acidului salicilic	Ni	Metanol 600	$p.f._8$97°C n_D^{25} 1,4645	80	se folosește Ni-Raney neutral; 135°C; 200 atm.

[1]) prepararea, vezi în anexa cu reactivi; Ni sub formă de Ni-Raney.
[2]) amestec de izomeri cu cca 70 % forma *trans*.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabelul 4.90 (continuare)

Produs	Substanța inițială	Catalizator	Solvent ml · mol^{-1}	Constante fizice	Randament %	Observații, presiune, temperatură
cis-Decalol-(2)[1]	β-Naftol	Ni	Etanol	$p.f._{14}$ 115—128°C n_D^{20} 1,512	50	90°C ; 60 atm.
Ciclohexilacetaldehid-dimetil-acetal	Fenilacetaldehiddimetilacetal	Ni	fără	$p.f._{12}$ 80—82° C n_D^{20} 1,4458	95	
Piperidină[2]	Piridină [3]	Ni	fără	$p.f.$ 106°C n_D^{20} 1,4530	80	150°C ; 200 atm. Înainte de distilare (în coloană Vigreux—30 cm), se usucă încă o dată pe KOH

[1]) *cis* raportat la cuplarea inelelor ; amestec de izomeri *cis-cis* și *trans-cis*.

[2]) determinați din valoarea indicelui de refracție conținutul în piridină ($p.f.$ = 115°C, n_D^{20} = 1,5100) !

[3]) piridină purificată (liberă de otrăvuri catalitice, vezi anexa cu reactivi).

Hidrogenarea catalitică se folosește și ca procedeu analitic pentru *determinarea cantitativă a grupărilor cu legături nesaturate*. Fig. 4.91 și des-

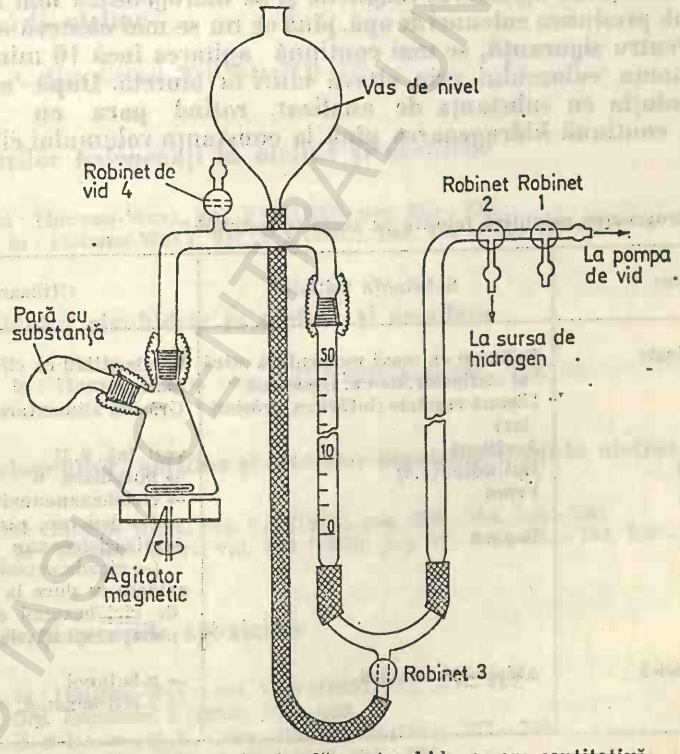


Fig. 4.91. Instalație simplă pentru hidrogenare cantitativă

crierea care urmează prezintă o instalație ce se poate folosi cu bune rezultate în acest scop.

Într-un balon cu pereți groși, avînd o capacitate de cca 70 ml, se introduc 15 ml acid acetic glacial și 0,1 g oxid de platină sau 2 ml dintr-o suspensie alcoolică proaspăt preparată de Ni-Raney. În rezervorul de substanță, fixat la gîtul lateral al balonului, se introduc 20 mg de substanță necunoscută dizolvată în 3—5 ml acid acetic glacial sau alcool. Prin coborîrea vasului de nivel, robinetul 3 fiind deschis (robinetul 1⊕ și 2⊖), se evacuează apa din biuretă și din tubul celălalt, apoi se închide robinetul 3 și se ridică vasul de nivel în poziția inițială. Șlifurile (unse cu unsoare Ramsay sau o alta cu viscozitate apropiată) trebuie să fie clare și transparente. Între butelia de hidrogen și instalație, pe furtunul de cauciuc, se pune un ventil de siguranță Bunsen (vezi A.1.6.). Vasul de reacție se videază de trei ori și se umple în final cu hidrogen (la evacuare: robinetul 1⊖, 2⊖; la umplere cu hidrogen: se deschide butelia, se reglează ventilul Bunsen, robineții 1 și 2 fiind în poziția ⊕, respectiv ⊕). Prin deschiderea robinetului 3 se lasă să intre puțină apă în tubul de urcare, apoi se închide robinetul 2 (⊕) și se deschide puțin 4, lăsînd să intre lichidul și în biuretă pînă cînd nivelul lichidului de aici ajunge în domeniul gradat (pentru aceasta se coboară vasul de nivel, pînă ce nivelul lichidului din vas ajunge la nivelul meniscului din biuretă, procedeu ce se repetă ori de cîte ori se face citirea volumului pe biuretă). Se pune în funcțiune agitatorul magnetic și se hidrogenează mai întîi catalizatorul, sub presiunea coloanei de apă, pînă ce nu se mai observă consum de hidrogen. Pentru siguranță, se mai continuă agitarea încă 10 minute, verificînd constanța volumului prin cîteva citiri la biuretă. După aceasta se introduce soluția cu substanța de analizat, rotind para cu substanță cu 180°. Se continuă hidrogenarea pînă la constanța volumului citit la biu-

Tabelul 4.92

Procese de hidrogenarea catalitică folosite pe scară industrială

Produs	Substanța inițială	Utilizare
Parafine ramificate	Polimeri cu masă moleculară mică ai olefinelor, de ex. izooctenă	Combustibili cu cifră octanică mare
Grăsimi	Uleiuri vegetale (întărirea grăsimilor)	Grăsimi alimentare
Etilenă [1]	Acetilenă	vezi tab. 3.31
Butandiol-(1,4)	Butindiol-(1,4)	→ butadienă
Ciclohexanol	Fenol	→ ciclohexanonoximă (→ dederon, perlon)
Ciclohexan	Benzen	→ nitrociclohexan (→ ciclohexanonoximă)
		oxidare ce duce la un amestec de ciclohexanol și ciclohexanonă, respectiv la acid adipic
Aldehidă *n*-butirică	Aldehidă crotonică	→ *n*-butanol
		→ 2-etil-hexanol

[1]) Numai cînd există acetilenă în abundență și etilena este mai puțin accesibilă.

retă. Toate măsurătorile se fac în aceleaşi condiţii de temperatură şi presiune, fapt ce se realizează bine în încăperi cu temperatură constantă. În calculul cantităţii de hidrogen folosit la hidrogenare, din valoarea presiunii citite, trebuie scăzută presiunea de vapori a apei la temperatura respectivă.

Hidrogenarea catalitică a legăturilor nesaturate este un proces cu largă răspîndire în tehnică. Pe scară industrială, în general, procesul se conduce în fază gazoasă, ceea ce permite un flux continuu şi control permanent. Citeva exemple semnificative sînt redate în tabelul 4.92.

Informaţi-vă din literatura de specialitate despre procedee de hidrogenare cunoscute în prelucrarea cărbunelui, ţiţeiului, a gudroanelor şi a oxidului de carbon.

4.6. Bibliografie

Lucrări despre prepararea şi reacţiile olefinelor şi acetilenelor

Asinger, F., „Chemie und Technologie der Monoolefine", Akademie-Verlag, Berlin, 1957.
Raphael, R. A., „Acetylenic Compounds in Organic Syntheses", Butterworths, London, 1955.
Bergmann, E. D., „The Chemistry of Acetylene and Related Compounds", Interscience Publishers, New York, 1948.
Bohlmann, F., Struktur und Reaktionsfähigkeit der Acetylen-Bindung, *Angew. Chem.*, 69 (1957), 82—86.

Adiţia apei la olefine

Krencel, B. A., *Usp. Chimii*, 20 (1951), 759—775.

Adiţia acizilor halogenaţi la olefine şi acetilene

Stroh, R., în : Houben-Weyl, vol. V/3 (1962), pag. 813—825.
Roedig, A., în : Houben-Weyl, vol. V/4 (1960), pag. 102—132, 535—539.

Adiţia acidului cianhidric la olefine şi acetilene

Kurtz, P., în : Houben-Weyl, vol. VIII (1952), pag. 265—274.

Adiţia halogenilor, acizilor şi esterilor hipohalogenaţi la olefine şi acetilene

Stroh, R., în : Houben-Weyl, vol. V/3 (1962), pag. 529—556, 768—780.
Roedig, A., în : Houben-Weyl, vol. V/4 (1960), pag. 38—100, 133—151, 530—535, 540—547.

Prepararea şi reacţiile epoxizilor

Dittus, G., în : Houben-Weyl, vol. VI/3 (1965), pag. 371—487.
Swern, D., *Org. Reactions*, **7** (1953), 378—433.
Parker, R. E. şi Isaacs., N. S., *Chem. Reviews*, **59** (1959), 737—799.
Malinovskij, M. S., *Usp. Chimii*, **26** (1957), 801—823.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Hidroborare

Brown, H. C., „Hydroboration", W. A. Benjamin, Inc., New York, 1962.
Zweifel, G. și Brown, H. C., *Org. Reactions*, **13** (1963), 1—54.
Schenker, E., în : „Neuere Methoden", vol. 4 (1966), pag. 173—293.
Hajos, A., „Komplexe Hydride", VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1966.

Ozonizare

Bailey, P. S., *Chem. Reviews*, **58** (1958), 925—1010.
Rieche, A., *Angew. Chem.*, **70** (1958), 251—266.
Bayer, O., în : Houben-Weyl, vol. VII/1 (1954), pag. 333—345.
Bischoff, Ch. și Rieche, A., *Z. Chem.*, **5** (1965), 97—103.
Menjailo, A. T. și Pospelov, M. V., *Usp. Chimii*, **36** (1967), 662—685.

Vinilare

Reppe, W. și alții, *Liebigs. Ann. Chem.*, **601** (1956), 81—138.
Favorskij, A. E. și Sostakovskij, M. F., *Z. obsc. Chimii*, **13** (1943) 1—20, C. A., **38** (1944), 330.
Sostakovskij, M. F., *Usp. Chimii*, **33** (1964), 129—150.

Sinteze dien

Kloetzel, M. C., *Org. Reactions*, **4** (1948), 1—59.
Holmes, H. L., *Org. Reactions*, **4** (1948), 60—173.
Titov, Ju. A., *Usp. Chimii*, **31** (1962), 529—558.
Arbuzov, Ju. A., *Usp. Chimii*, **33** (1964), 913—950.
Sauer, J., *Angew. Chem.*, **78** (1966), 233 ; **79** (1967), 76.
Wollweber, H., în : Houben-Weyl, vol. V/1c (1970), pag. 977—1139.

Adiție radicalică la legătura dublă C=C

Walling, C. și Huyser, E. S., *Org. Reactions*, **13** (1963), 91—149.
Stacey, F. W și Harris, J. F., *Org. Reactions*, **13** (1963), 150—376.

Polimerizarea compușilor nesaturați

Kern, W., Schulz, R. C. și alții, în : Houben-Weyl, vol. XIV (1961), pag. 24—1182.
Houwink, R., „Chemie und Technologie der Kunststoffe", vol. 1—2, Akadem. Verlagsges. Geest & Portig K. G., Leipzig, 1962/63.
Schulz, G. V., *Angew. Chem.*, **71** (1959), 590—595.
Korsak, V. V., *Usp. Chimii*, **26** (1957), 1295—1309 ; **29** (1960), 569—628.

Polietilena, alte poliolefine

Aggarwal, S. L. și Sweeting, O. J., *Chem. Reviews*, **57** (1957), 665—742 ; *Usp. Chimii*, **27** (1958), 1115—1175.
Stille, J. K., *Chem. Reviews*, **58** (1958), 541—580.
Pieper, G. și Weber, H., în : Houben-Weyl, vol. XIV/1 (1961), pag 561—630.
Berger, M. N., Boocock, G. și Haward, R. N., *Advances in Catalysis*, **19** (1969), 211—240.

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Gumboldt, A., *Fortschr. chem. Forsch.*, **16** (1971), 299 — 328.
Ulbricht, J., *Plaste und Kautschuk*, **19** (1972), 162.

Hidrogenarea olefinelor, acetilenelor și substanțelor aromatice; generalități despre catalizatori și instalații

Schiller, G., în : Houben-Weyl, vol. IV/2 (1955), pag. 248—303.
Wimmer, K., în : Houben-Weyl, vol. IV/2 (1955), pag. 143—152, 163—192.
Komarewsky, V. I., Riesz, C. H. și Morritz, F. L., în : „Technique of Organic Chemistry", ed. A. Weissberger, Interscience Publishers, New York, vol. 2 (1965), pag. 1—164.
Schröter, R., în : „Neuere Methoden", vol. 1 (1944), pag. 75—116.
Grundmann, C., în : „Neuere Methoden", vol. 1 (1944), pag. 117—138.
Bogoslowski, B. M. și Kasakowa, S. S., „Skelettkatalysatoren in der organischen Chemie", VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1960.

Reacții catalizate cu compleeși ai metalelor

Kemmitt, R. D. W. și Smith, M.A.R., *Inorg. React. Mechan.*, **3** (1974), 384—421.
Von Coates, G. E. și alții, „Einführung in die metallorganische Chemie", Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1972.
Pracejus, H., *Mitteilungsblatt Chem. Ges.*, DDR, **19** (1972), 97—103.
Tsuji, J., *Fortschr. chem. Forsch.*, **28** (1972), 28 (1972), 41—84 ; *Advances org. Chem.*, **6** (1969), 109—255.
Ed. Schrauzer, G. N., „Transition Metals in Homogeneous Catalysis", Marcel Dekker Inc., New York, 1971.
Bird, C. W., „Transition Metal Intermediates in Organic Synthesis", Academic Press, New York, 1967.

Regula Woodward-Hoffmann

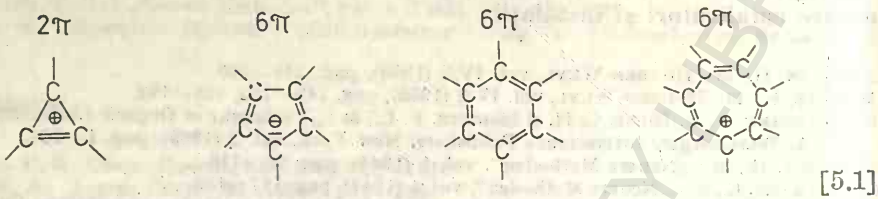
Anz, N. T., „Die Woodward-Hoffmann-Regeln und ihre Anwendung", Verlag Chemie G.m.b.H., Weinheim/Bergstr., 1972
Woodward, R. B. și Hoffmann, R., „Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie", Akadem. Verlagsges., Geest & Portig K.G., Leipzig, 1970 ; *Angew. Chem.*, **81** (1969), 797—869.
Seebach, D., *Fortschr. chem. Forsch.*, **11** (1969), 177—215.
Grill, J. B., *Quarterly Rev.*, **22** (1968), 338.
Horig, C., *Z. Chem.*, **7** (1967), 298.

5. Substituție electrofilă și nucleofilă aromatică

Compușii aromatici, ca benzenul sau naftalina, conțin sisteme ciclice plane cu legături duble conjugate și din această cauză, ca și olefinele, posedă proprietăți bazice (vezi D.4.1.1.). Reacționează deci cu agenți electrofili, dar spre deosebire de olefine, reacția decurge prin substituție, sistemul aromatic rămînînd nealterat în produsul final.

Substituenții cu caracter $-I$ și $-M$ micșorează bazicitatea substanțelor aromatice și devine posibilă și reacția de substituție nucleofilă. Această reacție însă nu are un caracter general.

Pînă nu demult, reacţia de substituţie la sisteme aromatice s-a considerat ca dovadă a stării aromatice. Ulterior, s-a găsit însă, că există sisteme ciclice stabilizate prin legături conjugate, care dau greu asemenea reacţii sau deloc (vezi şi fig. 5.1, precum şi reacţia de adiţie la antracen, în poziţie 9, 10).



[5.1]

I II III IV

Deci, pentru caracterizarea stării aromatice este nevoie şi de alte criterii, de natură fizică de astă dată, cum ar fi energia de stabilizare a sistemului, egalizarea lungimii legăturilor în ciclu sau curentul inelar decelabil prin spectroscopie de rezonanţă magnetică nucleară (vezi şi A.3.6.3.).

În cazul compuşilor cu un singur ciclu, caracterul aromatic se poate verifica simplu prin existenţa a $(4n + 2)$ electroni ($n = 1, 2, \ldots$) (regula lui Hückel), delocalizaţi pe întreg ciclul (vezi şi C.4.1.2.). Această delocalizare este totală cînd ciclul este planar. După acest criteriu, cationul ciclopropenil (fig. 5.1, I), anionul ciclopentadienil (II) şi cationul cicloheptatrienil (IV) au caracter aromatic.

Reprezentantul cel mai de seamă al substanţelor aromatice este fără îndoială benzenul, care conţine un sistem conjugat cu 6 electroni π. Multe substanţe care au la bază structură biciclică sau cicluri cu heteroatomi (oxigen, azot, sulf) au caracter aromatic. Exemple tipice în acest sens sînt următoarele: furan, tiofen, pirol, imidazol, piridină, derivaţi benzenici, naftalină şi azulenă.

5.1. Substituţie aromatică electrofilă

În general, substituţia electrofilă la un ciclu aromatic constă în înlocuirea unui hidrogen din ciclu de către un reactiv electrofil. Cîteva exemple mai importante din această categorie de reacţii sînt redate în tabelul 5.2.

5.1.1. Mecanismul reacţiilor de substituţie electrofilă la nuclee aromatice

Prin analogie cu adiţia electrofilă la legăturile duble alifatice, în substituţia aromatică se poate concepe, în primă fază, formarea unui complex π, în care reactantul electrofil $X^{\oplus}$ este legat labil de sistemul de electroni π ai substanţei aromatice ([5.4a]). Reactanţii electrofili (tabelul 5.2),

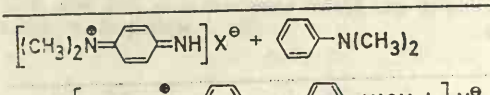
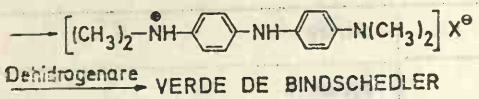
Tabelul 5.2

Substituție electrofilă la substanțe aromatice

$ArH + HNO_3 \longrightarrow ArNO_2 + H_2O$	nitrare
$ArH + H_2SO_4 \rightleftharpoons ArSO_3H + H_2O$	sulfonare
$ArH + Cl_2 \longrightarrow ArCl + HCl$	halogenare (clorurare)
$ArH + R{-}Cl \xrightarrow{AlCl_3} ArR + HCl$	alchilare Friedel-Crafts
$ArH + R{-}\underset{\underset{Cl}{|}}{C}{=}O \xrightarrow{AlCl_3} Ar\underset{\underset{R}{|}}{C}{=}O + HCl$	acilare Friedel-Crafts
$ArH + CO \xrightarrow[HCl]{AlCl_3,CuCl} Ar\underset{\underset{H}{|}}{C}{=}O$	sinteza Gattermann-Koch
$ArH + HCN + HCl \xrightarrow{AlCl_3} ArCH{=}\overset{\oplus}{N}H_2\overset{\ominus}{Cl} \xrightarrow{\text{Saponificare}} Ar\underset{\underset{H}{|}}{C}{=}O$	sinteza Gattermann
$ArH + RCN + HCl \xrightarrow{AlCl_3} Ar\underset{\underset{R}{|}}{C}{=}\overset{\oplus}{N}H_2\overset{\ominus}{Cl} \xrightarrow{\text{Saponificare}} ArCOR$	sinteza Houben-Hoesch
$ArH + \begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!N{-}C\!\!<\!\!\begin{matrix}O\\H\end{matrix} \xrightarrow{POCl_3} Ar\underset{\underset{H}{|}}{C}{=}O + HN\!\!<\!\!\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\end{matrix}$	sinteza Vilsmeier
$ArH + H_2C{=}O \longrightarrow ArCH_2OH$	hidroximetilare
$ArH + H_2C{=}O + HNR_2 \longrightarrow Ar{-}CH_2{-}NR_2 + H_2O$	aminometilare (vezi reacția Mannich, D.7.2.5.)
$ArH + H_2C{=}O + HCl \longrightarrow ArCH_2Cl + H_2O$	clormetilare (reacția Blanc)
$ArH + R{-}\underset{\underset{H}{|}}{C}{=}O \longrightarrow Ar{-}\overset{\overset{OH}{|}}{C}H{-}R$	reacții cu aldehide și cetone în cataliză acidă (de ex. prepararea coloranților trifenilmetanici)
$ArH + CO_2 \longrightarrow ArCOOH$	sinteza Kolbe-Schmitt
$ArH + HNO_2 \longrightarrow ArNO + H_2O$	nitrozare
$ArH + Ar'{-}\overset{\oplus}{N}{\equiv}N\overset{\ominus}{Cl} \longrightarrow Ar{-}N{=}N{-}Ar' + HCl$	cuplare (vezi D.8.3.3.)

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabelul 5.2 (continuare)

	formarea indaminelor și indofenolilor
	(cuplare oxidativă, vezi D.8.3.3.)
Dehidrogenare → VERDE DE BINDSCHEDLER	
$ArH + HgX_2 \longrightarrow ArHgX + HX$ X = rest acid de la un acid organic sau anorganic	metalare (mercurare)

sub acțiunea catalizatorilor (acizi, acizi Lewis), trec într-o formă mai mult sau mai puțin pozitivată, cum se vede și în exemplele următoare :

$$HNO_3 + H^{\oplus} \rightleftharpoons NO_2^{\oplus} + H_2O \qquad [5.3]$$

$$Cl{-}Cl + AlCl_3 \rightleftharpoons Cl{\cdots}Cl{\cdots}AlCl_3 \quad (\delta^+ \text{ pe } Cl,\ \delta^- \text{ pe } AlCl_3)$$

Complexul π se transformă ușor într-un ion de carbeniu în care $X^{\oplus}$ formează legături cu unul dintre atomii de carbon ([5.4b]), pierzînd sarcina pozitivă din cauza sistemului conjugat, delocalizat. Această combinație intermediară, însă cu existență reală ca și complexul π (dovedită prin spectroscopie, atomi marcați), este un complex σ (ioni de benzeniu, fenoniu) (vezi și D.4.1.2.). Complexul σ reacționează în continuare, dar de data aceasta altfel decît în reacțiile de adiție electrofilă la olefine. Dacă la olefine stabilizarea complexului σ a avut loc prin adiția bazei, aici are loc eliminarea unui proton în urma căreia se reface starea aromatică, mai stabilă din punct de vedere energetic. Ca și la adiția electrofilă, baza este anionul care ia naștere odată cu formarea reactantului electrofil. Baza va accepta protonul eliminat din complexul π ([5.4c]) (de exemplu, ionul brom în reacția de bromurare).

Dintre etapele intermediare de reacție, formulate în [5.3] și [5.4], una va fi determinantă de viteză, în funcție de starea energetică a stării de tranziție a etapei respective (vezi și C.3., ecuația lui Arrhenius [C.20]). Eliminarea protonului poate să fie etapa determinantă de viteză (vezi [5.4c]) și atunci, dacă hidrogenul respectiv este înlocuit cu deuteriu sau tritiu, se poate observa încetinirea reacției (Efect izotopic cinetic).

[5.4a]

[5.4b]

[5.4c]

5.1.2. Influența substituenților asupra reactivității nucleului aromatic. Locul de atac al celui de al doilea substituent

Viteza de reacție dintre nucleul aromatic nucleofil și agentul electrofil este cu atît mai mare cu cît este mai mare bazicitatea compusului aromatic și aciditatea reactantului (vezi D.4.1.1.). Caracterul bazic al nucleului aromatic se poate mări prin grefarea substituenților, care prin efect inductiv sau mezomer măresc densitatea electronică a nucleului, de exemplu :

Alchil	+I	
$-OH < -NH_2 < -NHR < -NR_2$	+M > -I	[5.5]
$-\bar{O}|^{\ominus}$	+M ; +I	

Printr-un efect invers, reactivitatea poate să scadă. Acesta este cazul nucleelor aromatice cu următorii substituenți :

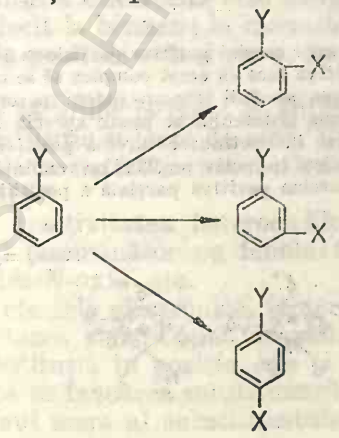
$-COR$, $-COOH$, $-COOR$, $-CN$, $-NO_2$	-M -I	
Halogeni	+M < -I	[5.6]
$-NR_3^{\oplus}$	-I	

Rolul substituenților în determinarea reactivității nucleului aromatic se evidențiază foarte bine, de exemplu, la reacția de introducere a celui de al doilea substituent în derivați naftalinici. Astfel, în cazul 1-nitronaftalinei, al doilea substituent este dirijat spre nucleul nesubstituit, în timp ce la 1-metil-naftalină, substituția are loc la nucleul substituit.

În heterocicli cu exces de electroni π, heteroatomul are un efect activator, de exemplu, în pirol, tiofen etc. Dimpotrivă, în sistemele cu deficit de electroni π, heteroatomul are un efect dezactivator (piridină). Consultați cărțile de specialitate în problema rolului heteroatomilor în cicluri!

Selectivitatea reactanților electrofili este importantă pentru efectuarea practică a reacțiilor de substituție.

Introducerea celui de al doilea substituent în nucleul aromatic, în principiu, poate să ducă la trei produși de reacție diferiți, în funcție de poziția acestora față de primul substituent :



[5.7]

În general, primul substituent exercită o oarecare acțiune de dirijare în ceea ce privește poziția următorului substituent. Într-o primă aproximație, această dirijare se poate exprima prin niște reguli empirice, deduse din practica de laborator:

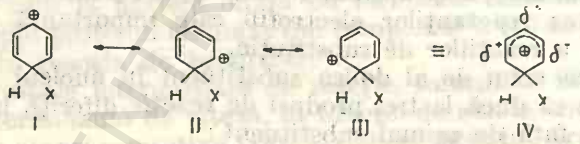
a) *Substituenții de „ordinul I" orientează substituția cu precădere în pozițiile orto și para.* Aici aparțin substituenții care măresc bazicitatea nucleului aromatic (vezi [5.5]) și halogenii.

b) *Substituenții de „ordinul II" orientează substituenții în poziția meta.* Exemple tipice sînt substituenții care micșorează reactivitatea nucleului benzenic (vezi [5.6], exceptînd halogenii).

Micșorarea sau mărirea activității nucleului aromatic (este vorba de ușurința cu care dă reacții de substituție) nu explică efectul de dirijare a substituenților într-o anumită poziție. Explicația acestor reguli de orientare face apel la structurile limită ale nucleului monosubstituit; în plus, se consideră că substituenții influențează nu numai asupra *bazicității generale* a nucleului, ci provoacă densități electrice diferențiate la nivelul fiecărui atom de carbon. Cercetări ulterioare (măsurători de rezonanță magnetică nucleară) demonstrează că aceste diferențe în densitate electronică la nivelul atomilor de carbon din nucleul benzenic nu sînt atît de mari încît să explice orientarea preferențială a substituenților. În cazul unor derivați, ca clor- și brombenzenul, fenolul sau anisolul, nici nu se poate observa o diferențiere între atomii de carbon.

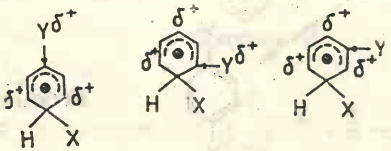
Poziția noului substituent (*orto, para* sau *meta*) este determinată la formarea complexului σ, cînd substituentul deja existent în nucleu influențează selectiv asupra energiei de activare a celor trei stări de tranziție posibile (vezi mai jos). Aceasta înseamnă că și vitezele de reacție de formare a celor trei complecși vor fi diferite (în baza ecuației lui Arrhenius [C.20]). Întrucît starea energetică a stărilor de tranziție premergătoare complecșilor σ nu poate fi cunoscută, se va lua în considerație însăși energia complexului σ. Se pare că croarea nu este prea mare. Lămuriți problema legată de starea energetică a complexului σ și a celor trei stări de tranziție (pentru substituție *orto, para* și *meta*) premergătoare (vezi fig. C.22).

Complexul σ se poate scrie în felul următor:



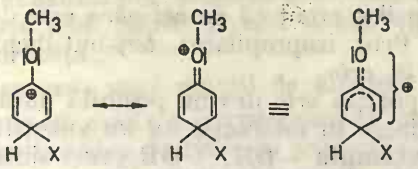
I II III IV [5.8]

Ca urmare a existenței substituentului X, apar sarcini pozitive parțiale în pozițiile *orto* și *para*, cum este arătat în [5.8], IV. Sarcina pozitivă face ca acest complex să se comporte ca o moleculă foarte bogată în energie. Delocalizarea sarcinii într-un sistem mezomer asigură stabilitatea lui (sărac în energie). Așadar, energia sistemului se poate aprecia din măsura în care substituentul existent poate să delocalizeze în continuare sarcina pozitivă a complexului σ. Un substituent existent (*Y*) care posedă efect inductiv pozitiv, cu tendință de cedare a electronilor, poate să compenseze mai mult sarcina pozitivă parțială a pozițiilor imediat învecinate, *orto* și *para*, decît în poziția *meta*:



[5.9]

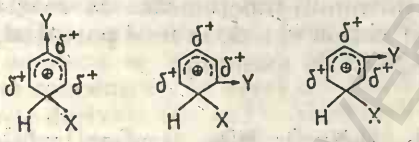
Același efect au și substituenții cu efect $+M$:



[5.10]

Deci, în cazul substituenților cu efecte $+I$ și $+M$, energia de activare de formare a complexului σ, pentru substituție *orto* și *para*, este micșorată față de energia de activare a complexului σ, pentru substituție în poziția meta. Acești substituenți vor dirija substituția în pozițiile *orto* și *para*.

Dacă nucleul posedă substituenți cu proprietăți $-I$ și $-M$, aceștia vor mări sarcina pozitivă a pozițiilor imediat învecinate (*orto* și *para*) și vor micșora energia de activare pentru complexul σ în poziția meta, dirijînd substituenții în această poziție:



[5.11]

În cazul substituenților care posedă efect inductiv negativ ($-I$) și mezomer pozitiv ($+M$), în formarea complexului σ, încărcat pozitiv și puternic nucleofil, va predomina efectul $+M$, adică capacitatea nucleofilă bazată pe existența unei perechi de electroni liberi. Acești substituenți micșorează energia de activare pentru substituția în poziția *orto* și *para*. Această situație se regăsește și cînd substituentul este un halogen, deși halogenii micșorează reactivitatea nucleului aromatic pentru reacții de substituție (micșorează bazicitatea totală a nucleului aromatic, datorită faptului că în starea fundamentală $+M < -I$, vezi și [5.6]).

Cele discutate sînt valabile în cazul cînd reacția este controlată cinetic (vezi C.3.2). În cazul cînd condițiile de reacție alese permit formarea doar a produșilor favorizați din punct de vedere termodinamic, se poate aștepta la procese de izomerizare care să modifice proporțiile în produșii *orto*, *para* și *meta* substituiți (de exemplu, reacția de sulfonare sau alchilare Friedel-Crafts).

Rezultatele experimentale confirmă cele arătate mai înainte, ceea ce reiese și din cîteva exemple: substituția la nitrobenzen se face cu precădere în poziția *meta* și reacția merge mai încet decît la benzen; la anilină și fenol, substituția electrofilă este dirijată în pozițiile *orto* și *para* și are loc mai ușor decît la benzen; la monoclorbenzen, substituția este dirijată de asemenea în pozițiile *orto* și *para*, dar reacția decurge mai greu decît la benzen.

Formarea sărurilor la fenol și anilină influențează desfășurarea procesului de substituție și locul de atac. Explicați acest lucru!

Substituția la naftalina nesubstituită are loc cu precădere în poziția α (vezi și [5.21]!)

Descrieți reactivitatea heterociclilor și locul substituției electrofile la tiofen, pirol (asemănător cu fenolul!), indol, piridină (vezi nitrobenzenul!), piridin-*N*-oxid etc.

Pe lîngă efectele electronice, factorul steric poate avea un cuvînt de spus în orientarea substituției. Impedimentele sterice pot interveni în special la substituția în poziția *orto* și raportul produșilor de reacție se poate modifica în favoarea substituenților în poziția *para*. Apoi, configurația și volumul mare al substituentului existent și cel care urmează să

fie introdus în nucleu, mai pot micşora probabilitatea substituţiei în *orto*. Aşa se întîmplă la clorurarea cu clor molecular a toluenului în acid acetic, unde raportul produşilor *orto* faţă de cei *para* este de 1,5, iar pentru *terţ*-butilbenzen, 0,28. Prin izopropilarea *terţ*-butilbenzenului nu se obţin produşi substituiţi în *orto*.

Substituţia în poziţia *orto* devine posibilă dacă reactantul electrofil are posibilitatea să intre în interacţie cu un substituent bazic deja existent în nucleu, de exemplu —OH, —OR (vezi sinteza acidului salicilic, D.5.1.7.6. şi indicaţiile bibliografice de la sfîrşitul capitolului).

Produşii de reacţie într-o substituţie aromatică se pot prevedea, cu ajutorul ecuaţiei Hammett, în bună concordanţă cu rezultatele practice (vezi C.4.2.).

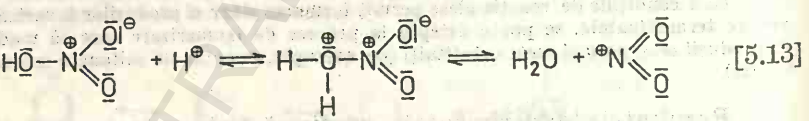
5.1.3. Reacţii de nitrare

Cationul nitril $NO_2^{\oplus}$ (nitroniu) funcţionează ca reactant electrofil în reacţiile de nitrare. Acest cation există, în mod potenţial, într-o serie de combinaţii de tipul $X—NO_2$, de exemplu:

$$HO—NO_2\,,\quad O_2N—O—NO_2\,,\quad R—\underset{\underset{O}{\|}}{C}—O—NO_2\ ^{*)}\quad \text{etc} \qquad [5.12]$$

Tendinţa de a pune în libertate cationul nitroniu creşte cu electronegativitatea substituentului (grupei) legat de grupa nitro.

Ionul nitroniu se formează de la acidul azotic numai în mediu acid, care favorizează eliminarea ionului hidroxil (vezi nota la [2.3]):



[5.13]

În cazul cel mai simplu, acidul azotic poate să sufere o „autoprotonare":

$$HONO_2 + HONO_2 \rightleftharpoons H_2\overset{\oplus}{O}—NO_2 + \overset{\ominus}{O}—NO_2 \qquad [5.14]$$

Acest echilibru însă, este deplasat foarte mult spre stînga, efectul de nitrare al acidului azotic pur fiind foarte mic. Adăugînd acid sulfuric concentrat, concentraţia ionilor NO_2^+ se măreşte considerabil:

$$HNO_3 + 2H_2SO_4 \rightleftharpoons NO_2^{\oplus} + H_3O^{\oplus} + 2HSO_4^{\ominus} \qquad [5.15]$$

*) *Nitrat de acetil.* Acest compus este extrem de exploziv; trebuie evitată izolarea lui. În scopuri practice se preferă soluţia în acid acetic glacial, anhidridă acetică şi acid azotic. Şi acest amestec trebuie manevrat cu multă atenţie! Aceleaşi precauţii se iau şi în cazul nitratului de benzoil.

Accidente în cazul folosirii nitratului de acetil: *Chem. Techn.* **7** (1955), 121; *Angew. Chem.*, **67** (1955), 157.

Acțiunea de nitrare a unui asemenea amestec este cu mult mai pronunțată decît la acidul azotic pur. Dacă se utilizează acid azotic fumans și oleum, acest efect este încă mărit. Există și alți agenți de nitrare, dar fără prea mare importanță.

Formulați desfășurarea unei reacții de nitrare!

În practică, trebuie să existe o interdependență între activitatea agentului de nitrare și reactivitatea derivatului aromatic. Fenolii și fenoleterii se nitrează foarte ușor cu acid azotic diluat, în schimb, benzaldehida, acidul benzoic, nitrobenzenul au nevoie, pentru desfășurarea reacției de nitrare, de amestecul acid azotic fumans și acid sulfuric (de ce?). *m*-Dinitrobenzenul va reacționa numai greu, cu acid azotic și acid sulfuric (5 zile, 110°C, cu un randament de 45%).

Adesea, reacția de nitrare este însoțită de oxidare. Creșterea temperaturii favorizează desfășurarea acestei reacții secundare. Degajarea oxizilor de azot indică prezența acestei reacții. Unele substanțe cu grupe funcționale, de exemplu, aminele, sînt foarte susceptibile la oxidare; iată de ce nitrarea acestora se face după acilarea aminei sau în mediu de acid sulfuric foarte concentrat. În acest din urmă caz produșii de reacție sînt de obicei *meta*-derivați (de ce?). Aldehidele, alchilarilcetonele și într-o măsură mai mică derivații alchilaromatici, în anumite condiții, pot fi de asemenea oxidați. Fenolii se nitrează fără probleme în acid azotic diluat (din motivele arătate mai înainte), produșii de reacție fiind mononitroderivați. Obținerea polinitrofenolilor prin nitrare directă nu merge. Pentru obținerea acestor produși, se recurge la sulfonare, iar grupele sulfonice, printr-o reacție de schimb, se înlocuiesc cu grupe nitro (vezi, de exemplu, prepararea acidului picric și a galbenului naftol S; de asemenea, vezi D.5.1.4.).

Grupa nitro reduce activitatea nucleului în reacții de substituție electrofilă, ceea ce face ca introducerea celui de al doilea substituent nitro să aibă loc numai la derivați aromatici foarte activi.

Etapa cea mai dificilă într-o asemenea sinteză este separarea produșilor izomeri, mai ales izomerii *orto* și *para*, care se formează de obicei în egală măsură. Cele mai frecvente metode de separare folosite sînt: răcire, recristalizare, distilare fracționată, antrenare cu vapori de apă (de exemplu, *orto*-nitrofenolii sînt antrenați cu vapori de apă, cei *para*, nu). Dacă una din metode, separat, nu dă rezultate, se recurge la combinarea mai multor metode. În metoda de lucru descrisă mai jos s-au luat ca exemplu numai reacțiile care furnizează produși unitari sau ai căror izomeri sînt ușor separabili.

Mod general de lucru pentru nitrarea derivaților aromatici (tabelul 5.16)

Atenție! Cînd se lucrează cu acid sulfuric și azotic concentrat, purtarea ochelarilor de protecție și folosirea nișei sînt obligatorii! (vezi anexa cu reactivi). Produșii di- și polinitrofenolici nu se distilă, întrucît prezintă pericol de explozie.

Pentru prepararea amestecului de nitrare, se pregăteşte acidul azotic şi apoi se adaugă încet acidul sulfuric, sub agitare şi răcind continuu cu apă cu gheaţă. Compoziţia amestecului este în raport cu reactivitatea substanţei aromatice. Pentru o cantitate de 0,1 mol compus aromatic se iau următoarele cantităţi :

Varianta A (derivaţi aromatici cu reactivitate mică) : 10 ml (0,23 mol) acid azotic 100% ($d = 1.5$), 14 ml acid sulfuric concentrat.

Varianta B (derivaţi aromatici cu reactivitate medie) : 10 ml (0,15 mol) acid azotic concentrat (68%, $d = 1{,}41$), 12 ml acid sulfuric concentrat.

Varianta C (derivaţi aromatici reactivi) : 33 ml (0,3 mol) acid azotic 40%.

Într-un balon de 250 ml cu trei gîturi, prevăzut cu agitator, pîlnie de picurare şi termometru (acrisire !), se introduce 0,1 mol compus aromatic. Agitînd şi răcind, se adaugă amestecul de nitrare răcit (cel puţin 10°C, în baie de gheaţă). În cazul substanţelor aromatice reactive (varianta C), după adăugarea acidului, se mai agită amestecul încă 30 minute, la temperatura camerei ; în variantele A şi B, agitarea se continuă încă 2—3 ore.

Amestecul se toarnă în 300 ml apă răcită şi se amestecă bine. Dacă produsul de reacţie este o substanţă solidă, se filtrează şi se purifică (recristalizare). Nitroderivaţii lichizi se separă în pîlnie de separare, faza apoasă se extrage cu eter, iar fazele organice reunite se spală cu apă, se neutralizează cu bicarbonat de sodiu şi în final, după încă o spălare cu apă, se usucă pe clorură de calciu şi se prelucrează mai departe prin distilare.

Metoda se aplică şi la doze semimicropreparative. Agitatorul, pîlnia de picurare şi termometrul pot lipsi în acest caz. Reacţia se conduce sub continuă agitare şi răcire.

Cîteva indicaţii bibliografice importante :

m-nitroacetofenonă : CORSON, B. B. şi HAZEN, R. K., „Org. Syntheses", coll. vol. II (1943), 434 ;

acid 3-nitro-ftalic : MOSER, C. M şi GOMPF, Th., *J. org. Chem.*, **15** (1950), 583 ;

4-nitro-piridin-N-oxid, 4-nitro-chinolin-N-oxid, 4-nitro-piridin : OCHIA., E., *J. org. Chem.*, **18** (1953), 534 ;

acid 3,5-dinitro-benzoic : BREWSTER, R. Q. şi WILLIAMS, B., „Org. Syntheses", coll. vol. III (1955), 337.

Exemple de nitrare a aminelor :

1-nitro-2-acetamino-naftalină : HARTMANN, W. W. şi SMITH, L. A., „Org. Syntheses", coll. vol. II (1943), 438 ;

2-nitro-4-metoxi-anilină : FANTA, P. E. şi TARBELL, D. S., „Org. Syntheses", coll. vol. III (1955), 661 ;

m-nitro-N,N-dimetil-anilină : FITCH, H. M., „Org. Syntheses", coll. vol. III (1955), 658.

Tabelul 5.16

Nitrarea derivaților aromatici

Produs	Substanța inițială	Varianta	Constante fizice	Randament %	Observații
m-Dinitrobenzen	Nitrobenzen	A	*p.t.* 90 °C (etanol)	80	
2,4-Dinitro-toluen	*p*-Nitrotoluen	A	*p.t.* 71°C (metanol)	80	amestecul de nitrare se adaugă prin picurare, la 60°C; se încălzește la 80°C, timp de 30 minute
Ester metilic al acidului *m*-nitrobenzoic	Ester metilic al acidului benzoic	A	*p.t.* 78°C (metanol)	80	[1]
m-Nitrobenzaldehidă	Benzaldehidă	A	*p.t.* 58°C (etanol/apă)	40	peste amestecul de nitrare se adaugă prin picurare benzaldehidă
p-Brom-nitrobenzen	Brombenzen	A	*p.t.* 126°C (etanol)	80	
Cianură de *p*-nitrobenzil	Cianură de benzil	A	*p.t.* 117°C (80% etanol)	60	se lucrează la —5°C
Nitrobenzen	Benzen	B	$p.f._{.20}$ 99°C n_D^{20} 1,5532	80	
1-Nitro-naftalină	Naftalină	B	*p.t.* 57°C (etanol)	60	[2]
o-Nitro-toluen	Toluen	B	$p.f._{.10}$ 94°C n_D^{20} 1,5472	40	[3]
p-Nitro-toluen			$p.f._{.10}$ 101°C *p.t.* 55°C (etanol)	20	[3]
4-Nitro-veratrol	Veratrol	C	*p.t.* 98°C (etanol)	70	[4]
o-Nitro-fenol	Fenol	C	*p.t.* 46°C (etanol)	30	[5]
p-Nitro-fenol			*p.t.* 114°C (apă)	10	[5]

[1]) Acidul *m*-nitro-benzoic se obține cel mai simplu prin saponificarea esterului metilic al acidului *m*-nitro-benzoic (vezi în **Kramm, O.** și **Segur, J. B.**, „Org. Syntheses", coll. vol. I (1956), 391); Nitrarea directă duce la un amestec de izomeri greu separabili.

[2]) Se pune amestecul de nitrare, se adaugă naftalină fin pulverizată (45—50°C) și se agită 45 min la 60°C. Produsul brut se distilă mai întîi prin antrenare cu vapori de apă, pentru a îndepărta naftalina nereacționată.

[3]) Izomerii *para* se separă prin înghețare cu amestec de gheață-sare de bucătărie, se filtrează repede și se spală cu eter de petrol răcit. Din filtrat, prin distilare în vid pe o coloană Vigreux -- 30 cm cu manta electrică de încălzire, se obține izomerul *orto*, iar din reziduu, restul de izomer *para*.

[4]) Guaiacolul se îndepărtează din veratrol prin spălare cu hidroxid de sodiu 10%, apă și în final distilare. La recristalizare se adaugă cărbune activ.

[5]) Se ia acidul azotic și i se adaugă puțin fenol amestecat cu apă. Se decantează acidul, iar nitrofenolul (semisolid) rămas se spală de două ori cu apă. Izomerul *orto* se antrenează cu vapori de apă, iar din reziduul răcit se separă *p*-nitrofenolul, care se purifică prin recristalizare din acid clorhidric 3%, cu adaos de cărbune activ.

În laborator, nitroderivaţii servesc adesea ca materii prime în obţinerea aminelor sau a altor derivaţi (vezi D.8.1.).

În tehnică, nitrarea este procesul de bază pentru obţinerea substanţelor explozive (trinitrotoluen, trinitrobenzen, acid picric). Reducerea nitroderivaţilor este calea de obţinere a aminelor, produşi intermediari importanţi în industria farmaceutică şi a coloranţilor (vezi D.8.1.)

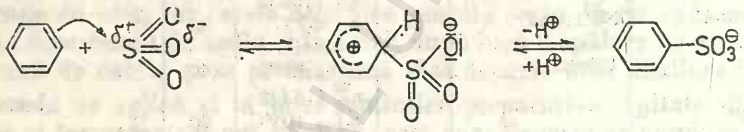
Reacţia de nitrare poate să fie folosită şi pentru caracterizarea compusului aromatic. Reducerea nitroderivaţilor duce la amine, care pot constitui punctul de plecare pentru o serie de derivaţi (vezi E.2.10).

Anumiţi nitroderivaţi, ca acidul picric, acidul stifnic, 1,3,5-trinitrobenzen, 2,4-dinitrofenilhidrazină, acidul 3,5-dinitrobenzoic şi alţii, sînt reactivi larg folosiţi pentru identificarea compuşilor organici (vezi E.2.2., E.2.4.5 şi E.2.8.2.).

5.1.4. Sulfonarea

Agentul de sulfonare cel mai frecvent utilizat este acidul sulfuric 70—100% şi oleum cu conţinut variat de SO_3.

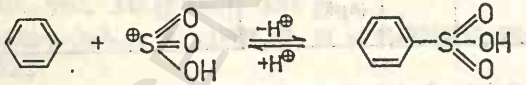
Agentul propriu-zis de sulfonare este sau trioxidul de sulf sau cationul $HSO_3^{\oplus}$:



[5.17]

Complex-σ

respectiv $H_2SO_4 + SO_3 \rightleftharpoons H_2S_2O_7 \overset{+H^{\oplus}}{\underset{-H^{\oplus}}{\rightleftharpoons}} H_2SO_4 + HO-\overset{\oplus}{S}(=O)_2-O$ [5.18]



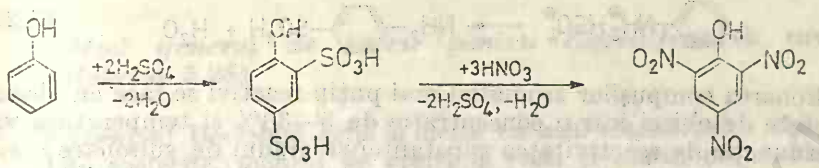
Sulfonarea este o reacţie reversibilă, în opoziţie cu nitrarea şi majoritatea reacţiilor de substituţie aromatică electrofilă :

$$ArH + H_2SO_4 \rightleftharpoons ArSO_3H + H_2O \qquad [5.19]$$

Hidroliza produşilor de sulfonare (depinzînd de stabilitatea lor) poate să aibă loc chiar cu apă sau cu acid sulfuric în diferite concentraţii, îndeosebi la temperaturi mai ridicate.

În prezenţa acidului azotic concentrat, grupa sulfonică poate să fie înlocuită cu radicalul nitro, obţinînd nitroderivaţi. Acest procedeu de obţinere a nitroderivaţilor poate să aibă aplicaţii, cînd compusul aromatic

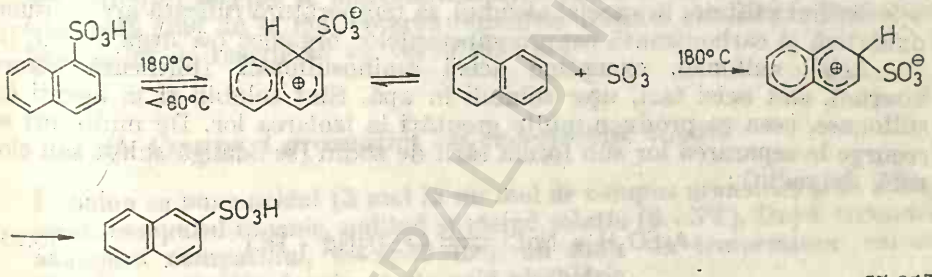
nu este stabil față de acidul azotic concentrat. Acidul picric (2,4,6-trinitrofenol) se obține din acidul fenil-2,4-disulfonic, rezistent față de oxidanți puternici:



[5.20]

În același mod se obțin 2,4-dinitro-naftol-(1) (galben de Martius) și acidul 2,4-dinitro-1-naftol-7-sulfonic (galben naftol S).

Reversibilitatea reacțiilor de sulfonare face ca locul de grefare a grupării sulfonice să depindă de condițiile de reacție. Acest fapt este bine ilustrat în cazul naftalinei, unde, sulfonarea, la temperatură joasă (< 80°C, control cinetic, vezi și C.3.2.), duce la formarea acidului α-naftalinsulfonic. La temperaturi mai ridicate (180°C, control termodinamic), echilibrul este deplasat mult spre stînga, acidul α-sulfonic descompunîndu-se în componente. Printr-o reacție normală de sulfonare se produce acidul β-naftalinsulfonic [1]), reacția nefiind reversibilă:



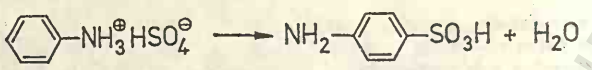
[5.21]

Metoda de alchilare Friedel-Crafts (reversibilă) duce tot la obținerea derivaților β-naftalinici (despre posibilitatea acilării în poziția β, vezi D.5.1.7.1.). Reversibilitatea reacției de sulfonare poate să fie folosită la blocarea temporară a pozițiilor reactive în nucleul aromatic.

Ca în reacțiile de nitrare, și la sulfonare trebuie să existe o corespondență între activitatea agentului de sulfonare și reactivitatea compusului aromatic. Acidul sulfuric, de exemplu, este cel mai slab agent de sulfonare și se folosește numai la derivații aromatici foarte reactivi. În măsura în care avansează reacția, acidul sulfuric se diluează cu apa rezultată din reacție și ajunge rapid la echilibru. Pentru a deplasa reacția cît mai mult spre dreapta, trebuie să existe un exces mare de acid sulfuric (ceea ce împiedică izolarea acidului sulfonic) sau se îndepărtează apa care se formează, ceea ce se poate face cel mai simplu prin distilarea azeotropă (vezi A.2.3.5.) cu solvenți, ca cloroform, ligroină, eventual cu un exces din compusul care participă la sulfonare. Încălzind fără umiditate (res-

[1]) Cercetările recente arată că nu este vorba de o transpoziție α—β.

pectiv, în acid sulfuric, timp îndelungat), sulfaţii acizi ai aminelor aromatice, se obţin acizii sulfonici corespunzători (procedeu de coacere):



[5.22]

Sulfonarea compuşilor aromatici mai puţin reactivi se face cu oleum. Se foloseşte de obicei într-o concentraţie de 5—30% şi temperatură variată, în funcţie de reactivitatea substanţei şi gradul de sulfonare dorit. Deosebit de ilustrative sînt reacţiile benzenului; obţinerea acidului monosulfonic se face cu 10% oleum, la temperatură ambiantă. Derivaţii superiori, de exemplu acidul *m*-disulfonic, se obţin la 200—250°C.

Sulfonarea în condiţii mai blînde se efectuează cu acid sulfuric sau trioxid de sulf în prezenţa solvenţilor (cloroform, SO_2 lichid).

Pe scară industrială, cîştigă din ce în ce mai mult teren sulfonarea cu amestec de aer-trioxid de sulf.

Reacţia secundară la sulfonare, care apare cel mai frecvent, este formarea sulfonelor, proces în care acidul sulfonic format acţionează ca agent de sulfonare (scrieţi aceste reacţii !). Se poate reduce viteza acestei reacţii nedorite, lucrînd în exces mare de acid sulfuric (sau oleum, acid clorsulfonic) şi menţinînd temperatura de lucru nu prea ridicată.

Acidul sulfuric, în special oleumul, la temperatură ridicată are acţiune oxidativă şi carbonizantă asupra substanţelor organice (se degajă SO_2 !).

Acizii sulfonici, exceptînd acizii aminosulfonici (formează săruri interne), sînt acizi tari, uşor solubili în apă. Sînt solubili şi în agenţi de sulfonare, ceea ce produce multe greutăţi la izolarea lor. De multe ori se recurge la separarea lor sub forma sării de sodiu (se adaugă sulfat sau clorură de sodiu):

$$ArSO_3H + NaCl \rightleftharpoons ArSO_3Na + HCl \qquad [5.23]$$

Sărurile de sodiu sînt direct utilizabile mai departe.

Sulfonaţii de calciu şi bariu, contrar sulfaţilor alcalino-pămîntoşi, sînt solubili în apă, proprietate importantă pentru separarea excesului de acid sulfuric. Acizii sulfonici se recîştigă prin trecerea sulfonaţilor pe schimbători de ioni.

Problemele de izolare se pot evita şi prin efectuarea *sulfonării cu acid clorsulfonic*. Sulfoclorurile rezultate sînt greu solubile în apă şi se descompun în apă cu mult mai greu decît clorurile acizilor carboxilici:

$$ArH + ClSO_3H \longrightarrow ArSO_3H + HCl$$
$$ArSO_3H + ClSO_3H \longrightarrow ArSO_2Cl + H_2SO_4 \qquad [5.24]$$

Prin hidroliza sulfoclorurilor se obţin acizii sulfonici liberi. De multe ori, sulfoclorurile sînt mai utile pentru sinteze de laborator, decît sulfonaţii, motiv pentru care se preferă sulfonarea cu acid clorsulfonic.

Se vede din ecuaţia [5.24] că pentru fiecare mol de compus aromatic se folosesc 2 moli acid clorsulfonic. Derivaţii aromatici mai puţin reactivi necesită un exces mare de acid clorsulfonic pentru a evita formarea sul-

fonelor. Randamentul procesului depinde foarte mult de puritatea acidului clorsulfonic (vezi anexa cu reactivi). Sulfoclorurile, spre deosebire de acizii sulfonici, pot fi distilate.

Mod general de lucru pentru clorsulfonarea aromatică (tabelul 5.25)

Atenție! Deosebită grijă la lucrul cu acid clorsulfonic: nișă, ochelari de protecție, mănuși de protecție (vezi și anexa cu reactivi)!

Pentru o doză de 0,5 mol compus aromatic se ia un balon de 1 l cu trei gîturi, prevăzut cu agitator, refrigerent cu reflux și barbotor, termometru și, în unele cazuri, pîlnie de picurare.

A. Compuși aromatici cu reactivitate mică

Substanța aromatică se tratează cu acid clorsulfonic, cantitate de trei ori mai mare decît cea stoechiometrică, și sub agitare susținută se încălzește la 110—120°C, pentru ca eliminarea acidului clorhidric să fie abundentă. Spre sfîrșitul reacției se mărește temperatura cu 10°C. Reacția se consideră terminată cînd nu se mai observă formarea acidului clorhidric. Prelucrarea produsului de reacție se va vedea mai jos.

B. Compuși aromatici cu reactivitate medie

În balon se pune acidul (3 mol la un mol de compus aromatic) și se adaugă, încet, compusul organic, agitînd și răcind soluția (0—5°C). După terminarea adăugării compusului, se agită încă un timp la temperatura camerei, pînă ce se oprește degajarea de acid clorhidric.

C. Compuși aromatici reactivi (mono-clorsulfonare)

Substanța aromatică se dizolvă în 250 ml cloroform (pentru 1 mol de substanță) și se adaugă cantitate dublă (molaritate) de acid clorsulfonic, prin picurare, agitînd bine soluția și menținînd temperatura la —10°C. Agitarea se continuă pînă la încetinirea degajării acidului clorhidric. După aceasta, se lasă să se încălzească la temperatura camerei și se continuă agitarea pînă la oprirea degajării acidului clorhidric.

Prelucrare

Amestecul de reacție se toarnă cu precauție peste gheață sfărîmată (nișă!). Sulfoclorura formată se filtrează — dacă este solidă — sau — dacă este lichidă — se extrage cu cloroform, tetraclorură de carbon sau benzen. Produsul solid se spală bine cu apă, iar cele lichide cu apă, soluție de bi-

carbonat de sodiu și din nou cu apă. Purificarea se face prin recristalizarea produsului uscat la aer sau, respectiv, distilare *).

Reacția se poate conduce și în semimicrodoze. În acest fel se lucrează în cazul analizei calitative a produșilor aromatici.

Tabelul 5.25

Clorsulfonarea substanțelor aromatice

Produs	Substanța inițială	Varianta	Constante fizice	Randament, %	Observații
m-Nitro-benzen-sulfoclorură	Nitrobenzen	A	*p.t.* 62°C (eter)	75	
Benzen-sulfoclorură	Benzen	B	$p.f._{10}$ 114°C *p.t.* 14,5°C n_D^{20} 1,5521	75	Reziduul de distilare este difenilsulfonă ; $p.f._{10}$ 225°C, *p.t.* 128°C (metanol).
p-Toluen-sulfoclorură	Toluen	B	*p.t.* 69°C (eter de petrol)	30[1])	Se lucrează sub 5°C. După evaporarea tetraclorurii de carbon, izomerul *para* se separă prin răcire și apoi se aspiră la trompă (vezi fig. A.40).
o-Toluen-sulfoclorură			$p.f._{10}$ 126°C n_D^{20} 1,5565	25[1])	Din filtrat se separă izomerul *orto* prin distilare pe coloană Vigreux.
p-Etil-benzen-sulfoclorură	Etil-benzen	B	$p.f._{15}$ 168°C n_D^{20} 1,5469	60	
p-*n*-Propil-benzen-sulfoclorură	*n*-Propil-benzen	B	$p.f._{15}$ 170°C	60	
p-*i*-Propil-benzen-sulfoclorură	*i*-Propil-benzen	B	$p.f._{12}$ 142°C	60	
p-*n*-Butil-benzen-sulfoclorură	*n*-Butil-benzen	B	$p.f._{15}$ 182°C	60	
p-Acetamino-benzen-sulfoclorură	Acetanilidă	B	*p.t.* 149°C (acetonă)	80	Acetanilida se introduce la 15°C. Reacția se conduce, spre sfîrșit, la 60°C ; purificarea se face prin dizolvarea produsului brut într-o cantitate mică de acetonă, la 35°C, apoi se răcește la —10°C și se aspiră la trompă ; cristalele se spală cu benzen răcit la 0°C
p-Clor-benzen-sulfoclorură	Clor-benzen	B	$p.f._{15}$ 147°C *p.t.* 53°C (eter)	80	Acidul clorsulfonic se introduce în $CHCl_3$ (250 mol pentru 1 mol acid) ; compusul aromatic se adaugă prin picurare la 25°C, după care se agită o oră la aceeași temperatură.
p-Metoxi-benzen-sulfoclorură	Anisol	C	$p.f._{0,3}$ 105°C *p.t.* 42°C (benzen)	55	

[1]) După îndepărtarea solventului, apa rămasă distilă sub formă de azeotrop.

*) Dacă se pune mai întîi toluenul, se obține numai *p*-toluen-sulfoclorură (randament 65 %).

Clorsulfonare (mod general de lucru pentru analiză calitativă)

Dacă se lucrează cu compuși reactivi, se introduc într-o eprubetă 0,5 g substanță aromatică dizolvată în 3 ml cloroform și se adaugă, prin picurare, 3 ml acid clorsulfonic. Temperatura de lucru trebuie să fie în jur de 0°C. Se lasă apoi cca 20 minute la temperatura camerei și se toarnă cu precauție peste 30 g gheață sfărîmată, se separă stratul cu cloroform și se spală bine cu apă. Cloroformul se evaporă și produsul brut se recristalizează sau se trece în sulfonamidă (vezi D.8.5.).

Prepararea acidului piridin-3-sulfonic [1])

Atenție la manipularea și folosirea acidului sulfuric fumans (oleum)! Se lucrează sub nișă (SO_3!) și cu ochelari de protecție.

Într-un balon de 500 ml se introduc 400 g acid sulfuric fumans (20—22% SO_3) și se adaugă prin picurare, *cu multă atenție* și *foarte încet*, 1 mol piridină. În acest timp amestecul se agită incontinuu și se răcește cu apă cu gheață. După ce i s-au mai adăugat 2,5 g sulfat de mercur (0,8 mol %), la balon se atașează un dispozitiv Claisen, la care se leagă un refrigerent cu aer și, prin intermediul unui vas de protecție, un vas de captare cu acid sulfuric. Amestecul se încălzește pe o baie de metal la 220—230°C, timp de 20 de ore. În final, se îndepărtează prin distilare în vid circa 230—240 g acid sulfuric ($p.f._2 \sim 180$°C.)

Reziduul uleios, de culoare brun închis, se tratează, sub răcire, cu 200 ml alcool absolut și se lasă soluția la 0°C, pentru cristalizarea acidului piridin-3-sulfonic. După filtrare, acidul brut se dizolvă în 500 ml apă și, pentru îndepărtarea urmelor de mercur, se barbotează hidrogen sulfurat. Suspensia cu precipitat se încălzește la 80°C, după care se filtrează sulfura de mercur. Filtratul se evaporă pînă la apariția primelor cristale, după care se tratează cu 150 ml alcool și se filtrează, după răcire, acidul sulfuric *p.t.* 352—356°C; randament 40%.

Prepararea acidului p-toluensulfonic

Într-un balon de 500 ml cu trei gîturi, prevăzut cu separator de apă (vezi fig. A.84a) și agitator, se introduc 2 mol toluen pur și 0,5 mol acid sulfuric concentrat și se fierbe amestecul pe o baie de metal (cca 5 ore) sub reflux, pînă ce nu se mai observă condensare de apă. Din cauza conținutului de apă al reactanților folosiți, cantitatea de apă condensată poate să fie cu ceva mai mare decît cea calculată.

După răcirea amestecului de reacție, se adaugă 0,5 mol apă, cristalizînd acidul sulfonic sub formă de hidrat. Pentru purificare, acidul *p*-toluensulfonic se dizolvă în puțină apă fierbinte, se fierbe cu o mică cantitate de cărbune animal, se filtrează încă fierbinte, iar soluția răcită se saturează cu acid clorhidric. Substanța cristalizată se filtrează repede într-un creuzet

[1]) După McELVAIN, S. M. și GOESE, M.A., *J. Amer. chem. Soc.*, 65 (1943), 2233.

filtrant și se spală cu acid clorhidric concentrat răcit cu gheață. Operațiunea de purificare se repetă încă de două ori; în final, hidratul acidului obținut se usucă în exicator cu hidroxid de potasiu sau acid sulfuric concentrat (vezi A.1.10.3.), pînă devine liber de acid clorhidric. Produsul final purificat formează cristale prismatice incolore, avînd *p.t.* 105°C. Produsul este foarte higroscopic. Randamentul procesului este în jur de 40%.

Hidratul acidului *p*-toluensulfonic se poate recristaliza și din mult cloroform sau dicloretan (vezi și PERRON, R., *Bull. Soc. chim. France*, 1952, 966).

Prepararea acidului picric[1])

Atenție! În timpul reacției se formează oxizi de azot, deci se va lucra numai în nișă. La manevrarea acizilor concentrați, se poartă echipament de protecție, inclusiv ochelari de protecție!

Acidul picric este exploziv, cantități mai mari se păstrează numai în stare umedă (cca 10% apă).

0,5 mol fenol se introduc într-un balon Erlenmeyer de 500 ml și se tratează cu 1,5 mol acid sulfuric concentrat. Amestecul se fierbe timp de o oră pe baie de apă, rezultînd în urma reacției acid disulfonic. Balonul se răcește la 0°C într-o baie de gheață și sare de bucătărie, după care, sub agitare continuă, se adaugă încet (prin picurare) un amestec de acizi constînd din 2 mol acid azotic ($d = 1{,}5$) și aceeași cantitate (grame) de acid sulfuric concentrat. Se lasă amestecul să stea peste noapte la temperatura camerei, apoi se ține timp de 60 minute la 30°C, urmînd ridicarea temperaturii, foarte încet, la 40°C. Pentru terminarea reacției se ia o parte din amestec[2]) (cca 50 ml), se pune pe baia de apă încălzită la fierbere și, încet, se adaugă restul soluției, avînd grijă ca spumarea și degajarea de gaze să nu fie prea abundente. Se continuă încălzirea încă 2 ore, se adaugă încet 500 ml apă și se răcește în baie de gheață. Substanța cristalizată se filtrează la trompă, se spală cu multă apă rece și se recristalizează din alcool diluat (1 vol. alcool și 2 vol. apă) sau, după o prealabilă uscare, din benzen. *p.t.* =122°C; randament 90%.

Procedeul descris se aplică și la semimicropreparații.

Mulți din acizii sulfonici aromatici au importanță industrială. Benzensulfonații alchilici superiori, avînd un rest alchilic cu 12—15 atomi de carbon, sînt folosiți pe scară largă ca detergenți sau agenți de spălare (vezi tabelul 5.38). Naftilsulfonații alchilici inferiori, în special derivații butilici, se folosesc industrial ca emulgatori, agenți de flotație și de umectare. Prin topire cu hidroxid de sodiu, grupa sulfonică se substituie cu grupa hidroxil, și din acizi sulfonici se obțin derivații hidroxilici corespunzători, de exemplu, fenol, rezorcină, naftol, alizarină etc. (vezi D.5.2.2.). Acidul sulfanilic, o serie de naftoli sulfonați și naftilamina sînt substanțe de bază în industria coloranților azoici, grupa sulfonică asigurînd solubilitatea în apă.

Clorsulfonarea se face pe scară industrială pentru obținerea clorurii acidului acetilsulfanilic (medicament: sulfamide) și a *o*-toluen-sulfoclorurii (vezi D.6.2.1.).

[1]) Procedeul descris, puțin modificat, se folosește și la scară industrială.

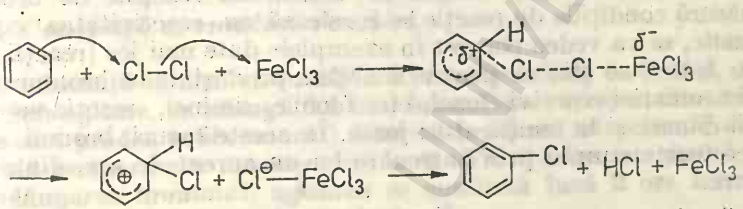
[2]) În felul acesta se lucrează cu cantități mai mari de reactanți. Cînd dozele luate în lucru nu depășesc 0,2 mol, tot amestecul se poate încălzi pe baie de apă (multă precauție!).

În chimia analitică, reacția de clorsulfonare se folosește la identificarea derivaților aromatici alchilați și halogenați. În laborator, sulfoclorurile sînt produse de pornire în sinteza acizilor sulfinici, tiofenolilor etc. și se folosesc la identificarea grupelor amino și hidroxil (vezi D.8.5. și E.2.4.2.).

5.1.5. Halogenarea

Agenții de halogenare de primă importanță sînt halogenii moleculari. În prezența fluorului, însăși legăturile C—C sînt atacate și ca urmare are loc degradarea ciclului aromatic. Derivații fluorurați ai compușilor aromatici nu se pot obține prin halogenare directă.

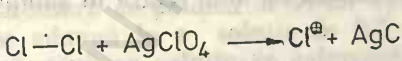
În solvenți nepolari, clorul, bromul și iodul reacționează foarte încet. În prezența solvenților polari, în schimb, în special în cazul celor care funcționează ca „transportori de halogen" (acizi Lewis, clorură de aluminiu, clorură ferică și fier metalic), moleculele de halogen sînt polarizate, căpătînd astfel proprietățile unui acid Lewis (vezi D.4.1.2.), ceea ce duce la reactivitate sporită în substituțiile electrofile:



[5.26]

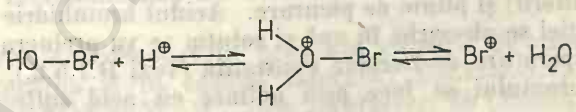
Entropia de activare a acestor reacții are valoare ridicată, ceea ce indică formarea unei stări de tranziție în care este implicat și catalizatorul (vezi [5.26] și C.3.). Reactivitatea halogenilor crește de la iod la clor.

Reacția de halogenare poate să aibă loc foarte energic dacă printr-o reacție oarecare se produc cationi halogenici, cum este cazul reacției de clorurare cu clor molecular în prezența percloratului de argint:



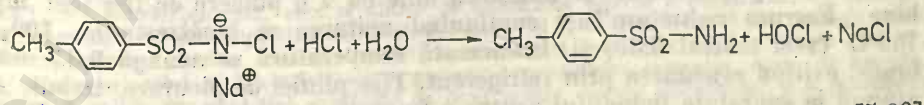
[5.27]

Acizii hipohalogenoși în mediu acid formează, de asemenea, cationi halogenici:



[5.28]

Acești acizi iau naștere din reacția halogenilor cu apa (scrieți aceste reacții!). Cloramina T în soluții acide poate să fie o sursă de acizi hipohalogenoși:



[5.29]

Reactivitatea iodului elementar este mică în reacţia de substituţie aromatică, doar fenolii şi aminele pot fi iodurate prin reacţie directă. Adăugînd în soluţie un oxidant, acid sulfuric sau azotic concentrat, oxid de argint, se formează iod cationic şi devine posibilă reacţia de halogenare directă şi în cazul unor derivaţi aromatici mai puţin reactivi.

Halogenarea directă are mari inconveniente din cauza faptului că produşii de reacţie sînt totdeauna amestecuri de izomeri de poziţie greu de controlat şi mai greu de separat. În afară de aceasta, adesea are loc substituţia radicalică în catenele laterale ale nucleului aromatic, lucru ce complică în plus situaţia (vezi D.1.5.). Empiric, s-a stabilit următoarea regulă pentru aprecierea locului substituţiei:

la fierbere, radiaţie (solară) → substituţie în catenă; la rece, catalizator → substituţie în nucleul aromatic

În absenţa „transportorilor de halogen" şi avînd condiţiile de reacţie corespunzătoare substituţiei radicalice, reacţia decurge preferenţial în catene.

În laborator, cel mai simplu se efectuează reacţiile de bromurare. În ce măsură condiţiile de reacţie se corelează cu reactivitatea compusului aromatic, se va vedea concret în exemplele date mai jos (reacţii de bromurare). Astfel, se ştie că pentru a obţine produşi monobromuraţi de la compuşi aromatici reactivi (fenol, eter fenolic, amine), reacţia se conduce în soluţii diluate şi la temperaturi joase. În aceste cazuri, bromul se poate introduce foarte simplu prin antrenare cu un curent de aer, dintr-un vas de spălare.

Mod general de lucru pentru reacţia de bromurare a compuşilor aromatici cu brom molecular (tabelul 5.30)

Atenţie deosebită la manipularea bromului! (vezi anexa cu reactivi). Pîlnia de picurare trebuie să fie bine fixată în balon (bromul are densitatea 3,14!).

Pentru bromurarea a 0,5 mol compus aromatic, se foloseşte un balon de 250 ml cu trei gîturi, prevăzut cu agitator, refrigerent ascendent (cu reflux), termometru (intern) şi pîlnie de picurare. Acidul bromhidric care se degajă în timpul reacţiei se absoarbe în apă şi soluţia se va prelucra la acid bromhidric cu temperatura de fierbere constantă (vezi D.1.5.2.).

Uscarea bromului se face prin agitare cu acid sulfuric concentrat.

A. Compuşi aromatici cu reactivitate mică

0,6 mol compus aromatic se amestecă bine cu 4 g pulbere de fier (cel mai bine „Ferrum reductum") şi continuînd agitarea se încălzeşte la 100—150°C (vezi tabelul 5.30) şi la această temperatură se adaugă 0,35 mol brom, evitînd evacuarea prin refrigerent. Tija pîlniei de picurare trebuie să ajungă la suprafaţa lichidului pentru a împiedica pierderile de brom. După ce s-a adăugat bromul, se mai agită amestecul încă 1 oră la temperatura

dată și se adaugă încă o dată 4 g pulbere de fier și 0,35 mol brom, în modul arătat mai înainte. Se agită soluția încă 2 ore la 150°C, după care se distilă prin antrenare cu vapori de apă (cel puțin 2 l distilat). Distilatul se extrage cu clorură de metilen sau tetraclorură de carbon, se spală bine cu soluție de hidroxid de sodiu 10%, cu apă și se distilă solventul. Reziduul se distilă sau se recristalizează.

B. Compuși aromatici cu reactivitate medie

La 0,5 mol compus aromatic și 1 g pulbere de fier se adaugă, sub agitare, 0,5 mol brom. Dacă după adăugarea unei cantități mici de brom, ținînd cont și de perioada de inducție, nu a început degajarea acidului bromhidric, se încălzește amestecul, cu precauție, la 30—40°C. În momentul în care a pornit reacția, se oprește încălzirea și în continuare se lucrează la temperatura camerei. Se lasă în repaus peste noapte, după care se spală cu apă (cu un mic conținut de bisulfit de sodiu), cu soluție de hidroxid de sodiu 10%, din nou cu apă și în final se distilă în vid.

C. Compuși aromatici reactivi

0,5 mol substanță se dizolvă în 200 ml tetraclorură de carbon și se răcește la 0°C. Sub agitare, se adaugă 0,4 mol brom (sau corespunzător mai mult, dacă se cere produs polibromurat) dizolvat în 50 ml tetraclorură de carbon, menținînd temperatura amestecului la 0—5°C (răcire cu gheață și sare). După adăugarea bromului, agitarea se continuă încă 2 ore între 0—5°C. Prelucrarea produsului, ca în varianta B.

Reacția decurge la fel și în semimicrocantități, dacă nu apar izomeri greu de separat și produsul nu este solid.

Bromurarea fenolului (analiză calitativă)

Se dizolvă 7,5 g bromură de potasiu în 50 ml apă și se adaugă 5 g brom. Această soluție se adaugă la o soluție de 0,5 g fenol în apă, dioxan, etanol sau acetonă, pînă ce soluția se colorează în galben. După diluare cu 20 ml apă, produsul se filtrează, se spală cu o soluție diluată de bisulfit de sodiu și se recristalizează din etanol sau etanol-apă.

Bromurarea acetofenonei în prezența clorurii de aluminiu, care împiedică bromurarea și în catena laterală: PEARSON, D.E., POPE, H. W. și HARGROVE, W. W., *Org. Syntheses*, 40 (1960), 7.

Pe scară industrială, se folosește halogenarea cu clor, înainte de toate la obținerea unor mari cantități de clorbenzen și clorfenol.

Clorbenzenul se prelucrează mai departe, în special la fenol (vezi D.5.2.2.) și DDT (vezi D.5.1.7.5.). *p*-diclorbenzenul, care se obține la clorurarea directă a benzenului, se folosește ca insecticid (mai ales împotriva moliilor). 2,4-diclor- și 2,4,5-triclorfenolul sînt materii prime pentru obținerea acizilor clorfenoxiacetici corespunzători (vezi pag. 222), substanțe erbicide, iar pentaclorfenolul se folosește pentru protecția materialelor lemnoase. Afară de aceasta, mono- și policlorbenzenul sînt substanțe de bază pentru sinteza coloranților și a produselor farmaceutice.

Tabelul 5.30

Bromurarea derivaţilor aromatici cu brom elementar

Produs	Substanţa iniţială	Varianta	Constante fizice	Randament, %	Observaţii
m-Brom-nitrobenzen	Nitrobenzen	A	$p.f._{18}$138°C *p.t.*56°C (etanol)	60	Se lucrează la 145—150°C
2-Brom-4-nitrotoluen	4-Nitrotoluen	A	*p.t.*77°C (etanol)	80	Se lucrează la 120—130°C
Acid *m*-brombenzoic	Acid benzoic	A	*p.t.*155°C (apă)	70	[1]
Brombenzen (+ *p*-dibrom-benzen)	Benzen	B	*p.f.*156°C $p.f._{20}$54°C n_D^{20} 1,5598	65	Se distilă pe coloană Vigreux 30 cm. Reziduul este *p*-dibrom-benzen *p.t.* 89°C (etanol).
p-Brom-*terţ*-butilbenzen	*terţ*-Butilbenzen	B	$p.f._{14}$105°C n_D^{25} 1,5309	75	
Brommesitilen	1,3,5-Trimetil-benzen (mezitilen)	B	$p.f._{16}$105°C n_D^{20} 1,5527	40	[2]
1-Brom-2-metil-naftalină	2-Metilnaftalină	B	$p.f._{14}$155°C	80	
p-Bromanisol	Anisol	C	$p.f._{20}$108°C n_D^{20} 1,5605	75	
p-Bromfenol[3])	Fenol	C	$p.f._{15}$122°C *p.t.*63°C (cloroform)	60	De obicei, cristalizează abia la răcire, cu CO_2/metanol.
2,4-Dibromfenol[3])	Fenol	C	$p.f._{11}$154°C *p.t.*40°C	70	

[1]) Se lucrează la 140—150°C; după o încălzire de 2 ore la 150°C, se continuă încălzirea la 260°C, timp de 3 ore; nu se face antrenare cu vapori de apă; produşii de reacţie se dizolvă în soluţie de hidroxid de sodiu, se filtrează şi se precipită cu acid clorhidric diluat.

[2]) Se utilizează 0,6 mol brom şi se lucrează la întuneric. Produsul de reacţie brut conţine brom hidrolizabil (în catena laterală). Din acest motiv, după spălare, se încălzeşte 3 ore, cu reflux, în 100 ml soluţie alcoolică de hidroxid de potasiu 10%, se separă din amestec, se spală până la reacţie neutră şi se distilă.

[3]) *Atenţie!* La prelucrarea amestecului de reacţie nu se spală cu soluţie de hidroxid de sodiu. Produsul are miros neplăcut şi foarte persistent.

5.1.6. Alchilarea Friedel—Crafts

Halogenurile de alchil, ca şi halogenii, pot fi polarizate în prezenţa acizilor Lewis (clorură de aluminiu, clorură de zinc, trifluorură de bor etc.) şi pot da reacţii de substituţie electrofilă aromatică:

$$R{-}Cl + AlCl_3 \rightleftharpoons \underset{I}{R^{\delta+}\cdots Cl\cdots AlCl_3^{\delta-}} \rightleftharpoons \underset{II}{R^{\oplus}AlCl_4^{\ominus}} \qquad [5.31]$$

Formulaţi aceste reacţii de alchilare!

Polarizarea legăturii R—X (prin formarea complexului [5.31]) crește de la compușii halogenați primari la cei terțiari [1]) (de ce?) și, ca urmare, crește în același sens activitatea electrofilă a halogenurilor de alchil. În ceea ce privește deosebirile între halogenuri, reactivitatea scade de la fluoruri la ioduri (vezi și acilare Friedel-Crafts, D.5.1.7.1.), datorită volumului crescînd al ionilor, fapt ce îngreuiază formarea complexului cu catalizator și provoacă efecte de polarizare slabe. Pe lîngă halogenurile de alchil, tosilații, alcoolii și olefinele pot îndeplini funcția de agent de alchilare în reacțiile de substituție aromatică:

$$R{-}OH + H{-}X \rightleftharpoons R\cdots\overset{\delta^+}{O}\cdots\overset{\delta^-}{H}\cdots X \rightleftharpoons R^{\oplus} + H_2O + X^{\ominus} \qquad [5.32]$$

$$R{-}CH{=}CH_2 + H_2SO_4 \rightleftharpoons R{-}\overset{\oplus}{C}H{-}CH_3 + HSO_4^{\ominus} \qquad [5.33]$$

Reacția cu olefine decurge cu respectarea regulii lui Markovnikov. Catalizatorii folosiți în reacțiile de alchilare cu olefine și alcooli sînt acizii protonici, activitatea lor micșorîndu-se în ordinea:

$$H_2F_2 > H_2SO_4 > (P_4O_{10}) > H_3PO_4 \qquad [5.34]$$

Activitatea catalitică a acizilor Lewis este variabilă, ea scade în ordinea:

$$AlCl_3 > FeCl_3 > SbCl_5 > SnCl_4 > BF_3 > TiCl_4 > ZnCl_2 \qquad [5.35]$$

Experiențe mai recente demonstrează că acizii Lewis au efect catalitic numai dacă, printr-o reacție cu apă, alcooli, acizi halogenați, se transformă în acizi protonici, de exemplu:

$$HX + BF_3 \longrightarrow H^{\oplus} + XBF_3^{\ominus} \qquad [5.36]$$

Reactivitatea catalizatorilor depinde în mare măsură și de condițiile de reacție, de reactanți, ordinea dată mai sus nefiind respectată totdeauna.

În reacțiile de alchilare cu alcooli se cer cantități molare de acizi Lewis drept catalizator, întrucît apa care rezultă din reacție dezactivează echimolecular catalizatorul. În reacțiile cu halogenurile de alchil și olefine, în schimb, sînt suficiente cantități catalitice.

În practica de laborator, alchilarea Friedel-Crafts are importanță limitată, datorită faptului că nu se obțin produși unitari:

a) Produșii alchilaromatici rezultați din alchilare sînt mai bazici decît compusul aromatic inițial și vor reacționa în continuare dînd produși polialchilați. Produși monoalchilați se obțin numai dacă se lucrează în exces mare de compuși aromatici.

[1]) Complecșii cu halogenurile primare, probabil, au forma de polarizare ([5.31], I, în timp ce halogenurile de alchil terțiare sînt polarizate pînă la formarea perechilor de ioni [5.31], II, fără posibilități de solvatare liberă).

b) Reacţia de alchilare Friedel-Crafts, ca şi sulfonarea, este un proces reversibil.

Regulile normale de substituţie se menţin numai dacă reacţia de alchilare se desfăşoară sub control cinetic (vezi C.3.2.). Reacţia trebuie întreruptă la timp, pentru a evita formarea produşilor nedoriţi, ceea ce este posibil numai dacă viteza de reacţie se menţine relativ mică (temperatură de lucru mică, catalizator puţin). În condiţiile controlului termodinamic, adică temperatură de lucru ridicată şi cantităţi mari de catalizator şi timp de reacţie mărit, compuşii aromatici alchilaţi dau produşi de substituţie în poziţia *meta*, de exemplu, prin metilarea toluenului cu clorură de metil şi clorură de aluminiu se obţine, la 0°C, 27%, la 55°C, 87% şi la 106°C, 98% *m*-xilen.

În prezenţa catalizatorilor foarte activi, pot apărea şi o serie de alte reacţii secundare, ca dezalchilare sau transpoziţie. Astfel, dacă se tratează *p*-xilenul cu clorură de aluminiu, se obţine, pe lîngă *o*- şi *m*-xilen, benzen, toluen, trimetilbenzen etc. Alchilarea în prezenţa acidului sulfuric, fluorhidric, trifluorură de bor sau alţi catalizatori mai puţin activi, duce în mai mică măsură la produşi secundari.

c) Uneori, chiar în condiţii de reacţie destul de blînde, halogenurile primare şi secundare de alchil dau în mare măsură derivaţi alchilaromatici secundari şi terţiari. Este explicabil acest lucru, prin asemănarea condiţiilor de reacţie întîlnite la reacţiile S_N1 [1]) (vezi [2.5]). Transpoziţiile se pot evita dacă se lucrează la temperaturi scăzute.

Alchilarea cu *n*-olefine poate, de asemenea, să ducă la un amestec de alchilderivaţi secundari, din cauza posibilităţilor de izomerizare a ionului de carbeniu [4.15].

În condiţii de reacţie mai severe pot avea loc transpoziţii în catenele substituenţilor la nucleul aromatic.

Avînd în vedere greutăţile arătate mai înainte, în cele ce urmează se va descrie numai reacţia de alchilare a benzenului. Fenolul şi eterii fenilici reacţionează relativ uşor, în timp ce alchilarea compuşilor aromatici cu bazicitate redusă (piridină, nitrobenzen), practic nu se produce.

Mod general de lucru pentru alchilarea Friedel-Crafts a benzenului (tabelul 5. 37)

Vasul de reacţie este un balon de 1 l cu trei gîturi, prevăzut cu agitator, termometru intern, pîlnie de picurare şi refrigerent ascendent cu tub de uscare (cu clorură de calciu). Vaporii de la refrigerent se evacuează. În balon se introduc următoarele:

A. alchilare cu halogenură de alchil: **5 mol benzen [2]) uscat, fără tiofen, 0,1 mol clorură de aluminiu anhidră [2]);**

B. alchilare cu alcooli: **5 mol benzen [2]) uscat, lipsit de tiofen, 1 mol clorură de aluminiu anhidră [2]);**

C. alchilare cu olefine: **5 mol benzen uscat, 1 mol acid sulfuric concentrat.**

[1]) Substituţia aromatică electrofilă cu halogenuri de alchil poate fi privită ca substituţie nucleofilă a compusului aromatic (bază) la halogenura de alchil (vezi tab. 2.4).

[2]) vezi anexa cu reactivi.

La acest amestec se adaugă prin picurare și sub agitare 1 mol agent de alchilare. La început, cîțiva mililitri se adaugă fără răcire și se așteaptă declanșarea reacției. Restul de substanță se adaugă în timp ce vasul de reacție se răcește cu un amestec de apă și gheață, avînd grijă ca temperatura să nu depășească 20°C. Adesea, se formează două straturi. Amestecul se agită peste noapte sau pînă la terminarea degajării acidului clorhidric și se toarnă într-un vas cu gheață. Amestecul organic se spală cu apă, soluție de hidroxid de sodiu și din nou cu apă (reacție neutră), după care se usucă pe sulfat de magneziu. Solventul se îndepărtează prin distilare, iar reziduul se recristalizează sau se distilă fracționat într-o coloană Vigreux — 20 cm.

Prin alchilare cu tetraclorură de carbon se obține, funcție de raportul stochiometric, fie trifenilclormetan (clorură de trifenilmetil) fie difenildiclormetan. Dacă prelucrarea produșilor de reacție se face repede și la rece, cei doi produși se pot izola; în caz contrar ei se saponifică (vezi D.2.5.1.), rezultînd tritilol respectiv benzofenonă.

Tabelul 5.37

Alchilarea benzenului (reacția Friedel-Crafts)

Produs	Agent de alchilare	Varianta	Randament, %	Constante fizice
Izopropil-benzen[1] (cumen)	Clorură de *n*-propil	A	80	*p.f.* 152°C n_D^{20} 1,4915
	Bromură de *n*-propil			
	Clorură de izopropil			
	Bromură de izopropil			
	Izopropanol	B	50	
	Propenă[2])	C	75	
terț-Butilbenzen	Clorură de *terț*-butil	A	60	*p.f.* 169°C n_D^{20} 1,4926
	Bromură de *terț*-butil			
	terț-Butanol	B	80	
	Izobutenă [2])	C	60	
sec-Butilbenzen [1])	Clorură de *n*-butil	A	60	*p.f.* 173°C n_D^{20} 1,4901
	Bromură de *n*-butil			
	2-Clor-butan			
	2-Brom-butan			
	sec-Butanol	B	60	
Ciclohexilbenzen	Ciclohexenă	C	65	*p.f.*$_{10}$ 110°C n_D^{20} 1,5260 *p.t.* 8°C

[1]) În plus, la folosirea halogenurilor de *n*-alchil, se mai formează și *n*-alchilbenzen.

[2]) Olefina este sub formă gazoasă. În acest caz, în loc de pîlnie de picurare, se pune tub de barbotare. Dozarea se face în modul cunoscut (vezi A.1.6.).

Prepararea trifenilclormetanului

Într-un balon (1 l) cu trei gîturi, cu agitator, pîlnie de picurare și refrigerent cu tub de uscare (cu clorură de calciu) se introduce 0,6 mol clorură

de aluminiu de bună calitate[1]) în 6 mol benzen[1]) uscat, lipsit de tiofen, și se adaugă prin picurare 0,4 mol tetraclorură de carbon[1]) uscată. Amestecul se agită pînă la terminarea degajării de acid clorhidric, apoi se toarnă peste un amestec format din 300 g gheață și 300 ml acid clorhidric concentrat, păstrînd temperatura la 0°C. Stratul organic se separă și se spală cu acid clorhidric diluat, rece, apoi cu apă, de asemenea rece (0°C). În contactul cu apa, trifenilclormetanul poate să hidrolizeze, de aceea se lucrează foarte repede. După uscare pe clorură de calciu [se îndepărtează solventul prin distilare, iar reziduul se recristalizează din ligroină] ($p.f.$ 90—100°C) cu mici adaosuri de clorură de acetil sau tionil.

Distilarea produsului în vid înaintat asigură o puritate avansată ($p.f._{0,4}$ 170°C; $p.t.$ 114°C; randament 75%).

Prepararea benzofenonei

Într-un vas de reacție, ca cel descris la trifenilclormetan, se introduc 1,5 mol tetraclorură de carbon[1]) uscată și 0,3 mol clorură de aluminiu de bună calitate[1]). Amestecul se răcește la 10—15°C și se adaugă, din 0,7 mol benzen, 2 ml[2]). Dacă adăugarea bruscă a celor 2 ml benzen a declanșat reacția, amestecul se răcește la 5—10°C și se continuă adăugarea restului de benzen, dar de data aceasta prin picurare din pîlnie, avînd grijă de menținerea temperaturii la valoarea de maximum 10°C! După terminarea adăugării benzenului se agită amestecul încă 3 ore, tot la 10°C, și se lasă în repaus peste noapte, la temperatura camerei.

Refrigerentul ascendent se înlocuiește cu unul descendent și prin pîlnie se adaugă, în doze mici, 250 ml apă, fără răcire, avînd în vedere că se urmărește saponificarea compusului halogenat. Se înlătură excesul de tetraclorură de carbon prin distilare și se termină reacția de saponificare prin barbotarea vaporilor de apă în soluție, timp de 30 minute. După răcire, stratul organic se separă, iar stratul apos se extrage cu benzen. Se unesc părțile organice, se spală cu apă și se usucă pe sulfat de magneziu. După înlăturarea solventului (distilare) se face distilarea fracționată în vid a produsului ($p.f._{15}$ 190°C; $p.t.$ 48°C; randament 65%).

Alchilarea Friedel-Crafts este des folosită la blocarea reversibilă față de substituția electrofilă a unor poziții din nucleul aromatic. Se folosește în acest sens introducerea unui rest terț-butilic, care avînd o structură voluminoasă protejează în plus și pozițiile orto învecinate și se elimină foarte ușor ca izobutenă.

La nivel industrial, reacția Friedel-Crafts se aplică pe scară largă la alchilări cu olefine. Produșii cei mai importanți obținuți din aceste sinteze sînt prezentați în tabelul 5.38.

[1]) Vezi anexa cu reactivi.
[2]) Nici la cantități mai mari de substanță, nu mai mult!

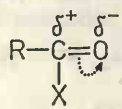
Tabelul 5.38

Alchilări Friedel-Crafts mai importante

Produs	Utilizare
Etilbenzen	→ stiren → polistiren ; Buna S
Cumen	— hidroperoxid de α-cumil → fenol (vezi D.1.6.)
Dodecilibenzeni	→ dodecilbenzen sulfonat (vezi D.5.1.4.)
Alchilfenoli (C_4—C_8)	bactericide ; antioxidanţi
	→ răşini fenol-formaldehidice
Alchilfenoli (C_{12}—C_{15})	→ eter alchilfenilpoliglicolic (vezi tab. 4.29)
Butilnaftalină	→ butilnaftalinsulfonat (vezi D.5.1.4.)

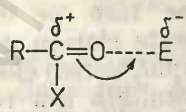
5.1.7. Substituţia electrofilă aromatică cu derivaţi carbonilici

Combinaţiile carbonilice, ca aldehide, cetone, acizi carboxilici şi derivaţii lor, precum şi combinaţiile carbonil-analoage, ca, de exemplu, cloruri de imide de la acizi carboxilici, sînt acizi Lewis datorită polarităţii grupei carbonil, (vezi şi D.7.), ca urmare, capabili să dea reacţii de substituţie electrofilă cu compuşi aromatici :



[5.39]

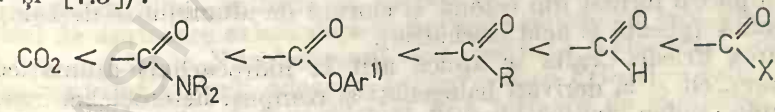
Activitatea electrofilă a acestor combinaţii este totuşi relativ mică, de aceea este nevoie şi de prezenţa unui catalizator (acid protonic sau Lewis) în amestecul de reacţie, care le măreşte activitatea. Catalizatorul (E în [5.40]) fixează atomul de oxigen din combinaţia carbonilică (respectiv, azotul din compuşii analogi) şi prin atragerea electronilor măreşte sarcina pozitivă a atomului de carbon învecinat :



[5.40]

Se folosesc catalizatorii deja discutaţi la reacţiile de alchilare Friedel-Crafts (vezi şi [5.34], [5.35]).

Reactivitatea combinaţiilor carbonilice creşte în următoarea ordine (vezi şi [7.3]) :



[5.41]

X = Halogen, rest acid

Domeniul de utilizare a reacţiilor de substituţie aromatică cu compuşi carbonilici este limitat, întrucît cu compuşii aromatici avînd sub-

[1]) Esterii alchilici au efect alchilant.

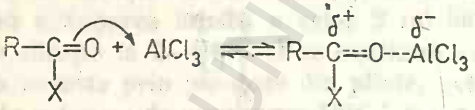
BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

stituenți dezactivatori, ca $-NO_2$, $-COR$, $-CN$, chiar dacă sînt compensați prin grupe hidroxil, alchil sau amino, nu dau reacții de substituție.

Combinațiile carbonilice foarte reactive, clorurile acizilor carboxilici în prezența clorurii de aluminiu, reacționează chiar și cu derivații halogenați ai benzenului destul de inerți, în timp ce clorometilarea cu formaldehidă în prezența acidului clorhidric și clorură de zinc reclamă compuși aromatici de reactivitatea benzenului. Formilarea cu amide în prezența oxiclorurii de fosfor (Vilsmeier), în condiții normale, are loc numai cu hidrocarburi policiclice, fenoli, eteri fenilici și amine. Dioxidul de carbon (foarte inert) reacționează, fără catalizatori electrofili, numai cu combinațiile aromatice cele mai reactive și anume cu fenoxizii.

5.1.7.1. Acilarea Friedel—Crafts

Reacția de acilare Friedel-Crafts este sinteza de bază pentru obținerea cetonelor aromatice. Agenții de acilare frecvent folosiți sînt anhidridele și halogenurile (cel mai des clorurile) acizilor carboxilici și înșiși acizii carboxilici. Formarea complexului cu catalizatorul Friedel-Crafts se face prin intermediul atomului de oxigen, componenta cea mai bazică a moleculei:



[5.42]

Ca donori de electroni pot fi acceptați și halogenii. Printre altele, se cunoaște faptul că reactivitatea halogenurilor acide în reacțiile Friedel-Crafts crește de la fluor la iod, adică exact invers ca în cazul halogenurilor de alchil (vezi D.5.1.6.), ceea ce se explică prin formarea complexului cu atomul de oxigen.

Scrieți reacția de acilare pe baza exemplelor date la metodele de preparare!

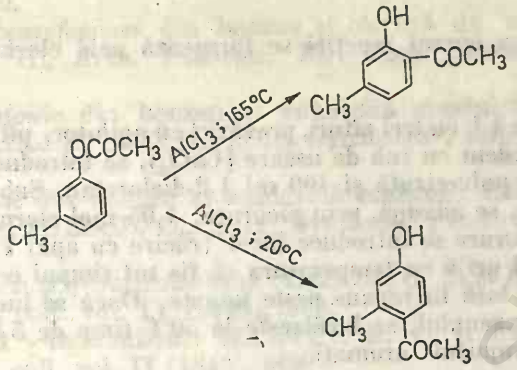
Alegerea catalizatorului se face pe baza reactivității combinației aromatice. De obicei, se folosește clorura de aluminiu și numai la substanțe foarte reactive (de exemplu, tiofen) clorură de zinc, acid sulfuric etc.

Combinația carbonilică rezultată din reacție formează un complex stabil cu catalizatorul (triclorura de aluminiu); de aceea, în reacțiile de acilare Friedel-Crafts se folosesc cantități molare de catalizator. În reacțiile cu anhidride, acidul rezultat leagă încă un mol de catalizator, astfel fiind nevoie de 2 mol catalizator pentru fiecare mol de reactant. În ambele cazuri complexul format din cetonă și clorură de aluminiu se descompune prin hidroliză (gheață și acid clorhidric).

Acilarea Friedel-Crafts se aplică atît la hidrocarburi aromatice (și polinucleare), cît și la derivați halogenați și compuși heterociclici reactivi (de exemplu, tiofen, furan). Aminele formează un complex cu catalizatorul care nu se poate acila. Dacă se protejează grupa amino prin acetilare, reacția decurge în condiții normale.

Fenolii reacționează foarte diferit. Din acest motiv, în loc de acilare directă a fenolilor, se preferă prepararea hidroxicetonelor aromatice prin

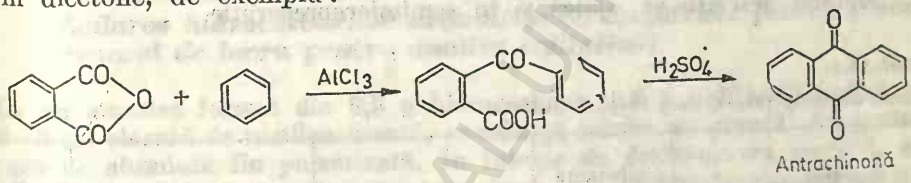
transpoziții intermoleculare a esterilor fenilici în prezența clorurii de aluminiu *(transpoziție Fries)*; vezi și [5.43])



[5.43]

Combinațiile aromatice cu substituenți dezactivanți, de exemplu nitro, cian, grupe carbonil, nu dau reacții de acilare Friedel-Crafts. Din această cauză, în reacțiile de acilare nu apar produși bi- sau polisubstituiți.

De importanță deosebită se bucură, pe lîngă reacțiile de acilare cu anhidrite și cloruri acide simple, sintezele cu anhidridele acizilor dicarboxilici. Produșii de reacție sînt cetoacizi, care se transformă mai departe în dicetone, de exemplu:



[5.44]

Acizii aroilbenzoici se pot folosi la identificarea derivaților alchilați și halogenați (vezi E.). Scrieți reacțiile de obținere a 1,4-dihidroxi-antrachinonei (chinizarină)!

Solventul folosit la reacțiile de acilare Friedel-Crafts poate să fie însăși combinația aromatică (în exces). Adesea, se folosește sulfura de carbon care are avantajul că nu modifică activitatea clorurii de aluminiu. Complexul stabil, format din cetona aromatică rezultată din reacție și catalizator, rămîne insolubil în mediul de reacție, ceea ce îngreuiază agitarea și prelucrarea amestecului, în special cînd se lucrează cu cantități mai mari. În plus, sulfura de carbon este foarte inflamabilă și toxică (pericol de aprindere există deja în prezența obiectelor încălzite la 100°C; vezi și A.1.7.1.). Nitrobenzenul sau derivații halogenați (dicloretan, tricloretan) sînt solvenți adecvați pentru acilare Friedel—Crafts, dar micșorează reactivitatea catalizatorului prin formare de complecși. Reacția decurge relativ omogen în aceste medii. Derivații halogenați nu pot fi folosiți la temperaturi ce depășesc 50°C, întrucît ei înșiși vor intra în reacție.

Acilarea naftalinei în solvent cu polaritate redusă, de exemplu, 1,2-dicloretan, dă α-cetonă, în timp ce în solvenți foarte polari (nitrobenzen), β-cetonă (vezi mai jos).

Mod general de lucru pentru acilare Friedel-Crafts cu cloruri acide (tabelul 5.45)

Atenție! În cursul reacției se formează acid clorhidric. Se lucrează în nișă!

Într-un balon de 1 l, cu trei gîturi, prevăzut cu agitator, pîlnie de picurare și refrigerent ascendent cu tub de uscare ($CaCl_2$), se introduc 1,2 moli clorură de aluminiu fin pulverizată și 400 ml 1,2-dicloretan. Sub agitare și răcire cu apă și gheață, se adaugă, prin picurare, 1,05 mol clorură acidă. În final, din pîlnia de picurare se introduce încet (răcire cu apă) 1 mol de substanță aromatică, avînd grijă ca temperatura să fie tot timpul cca. 20°C. Se agită încă 1 oră și se lasă în repaus peste noapte. Dacă se lucrează cu derivați halogenați ai benzenului, se încălzește la 50°C timp de 5 ore, iar solventul va fi însuși compusul aromatic.

Pentru descompunerea complexului cetonă-triclorură de aluminiu, amestecul se toarnă încet peste cca 500 ml gheață, iar dacă precipită hidroxidul de aluminiu se adaugă acid clorhidric concentrat pînă la dizolvarea precipitatului. Faza apoasă, separată de cea organică într-o pîlnie de separare, se extrage de două ori cu dicloretan, iar fazele organice unite se spală bine cu apă, hidroxid de sodiu (2%) și din nou cu apă. După uscare pe carbonat de potasiu, se distilă solventul, apoi cetona, în vid.

Metoda descrisă se aplică și în semimicropreparație.

Tabelul 5.45

Cetone obținute prin acilare Friedel-Crafts

Produs	Substanța inițială	Agent de acilare	Constante fizice	Randament %
Acetofenonă	Benzen	Clorură de acetil	$p.f._{20}$94°C $p.t.$20°C n_D^{20} 1,5340	70
Propiofenonă	Benzen	Clorură de propionil	$p.f._{11}$92°C $p.t.$21°C n_D^{20} 1,5270	70
Butirofenonă	Benzen	Clorură de butiril	$p.f._{11}$105°C $p.f.$12°C n_D^{20} 1,5202	70
p-Fenil-acetofenonă	Difenil	Clorură de acetil	$p.f._{18}$195...210°C $p.t.$ 120°C (etanol)	60
p-Metil-acetofenonă	Toluen	Clorură de acetil	$p.f._{14}$110°C n_D^{20} 1,5335	70
2,4-Dimetil-acetofenonă	*m*-Xilen	Clorură de acetil	$p.f._{5}$ 93°C n_D^{20} 1,5340	75
α-Naftilmetilcetonă	Naftalină	Clorură de acetil	$p.f._{12}$166°C[1]	60
p-Metoxi-acetofenonă	Anisol	Clorură de acetil	$p.f._{15}$139°C $p.t.$ 39°C	60
3,4-Dimetoxi-acetofenonă	Veratrol	Clorură de acetil	$p.f._{9}$155°C $p.t.$ 50°C	60
p-Clor-acetofenonă	Clorbenzen	Clorură de acetil	$p.f._{20}$118°C $p.t.$ 21°C	80
p-Brom-acetofenonă	Brombenzen	Clorură de acetil	$p.f._{15}$130°C $p.t.$ 50°C	80

[1]) Conține cca 5% β-naftil-metilcetonă; n_D^{20} (produs pur) = 1,6285.

Obținerea β-naftil-metilcetonei prin acilarea naftalinei în nitrobenzen: BASSILIOS, H. F., MAKAR, S. M. și SALEM, A. Y., *Bull. Soc. chim. France*, **1958**, 1430.
Obținerea m-nitro-benzofenonei din benzen și clorură de m-nitrobenzoil: OELSCHLÄGER, H., *Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges.*, **290** (1957), 587.
Acid β-benzoilpropionic din benzen și anhidridă succinică: SOMMERVILLE, L. F. și ALLEN, C. F. H., „Org. Syntheses", coll. vol. II (1943), 81.
Acid β-benzoilacrilic din benzen și anhidridă maleică: GRUMMITT, O., BECKER, E. J. și MIESSE, C., „Org. Syntheses", coll. vol. III (1955), 109.
α-tetralon din benzen și γ-butirolactonă: OLSON, C. E. și BADER, A. R., „Org. Syntheses", coll. vol. IV (1963), 898.
α-tetralon din acid γ-fenilbutiric: MARTIN, E. L. și FIESER, L. F., „Org. Syntheses", coll. vol. II (1843), 569.
2-acetil- și 2-benzoil-tiofen: HARTOUGH, H. D. și KOSAK, A. I., *J. Amer. chem. Soc.*, **68** (1946), 2639.
Acilarea Friderl-Crafts a compușilor aromatici cu acizi carboxilici în prezența acizilor polifosforici: KLEMM, L. H. și BOWER, G. M., *J. org. Chem.*, **23** (1958), 344—48.

Acilarea hidrocarburilor aromatice cu anhidridă ftalică (mod general de lucru pentru analiza calitativă)

La un amestec format din 0,5 g hidrocarbură, 0,6 g anhidridă ftalică și 2—3 ml clorură de metilen uscată, se adaugă (răcire cu gheață) 2,5 g clorură de aluminiu fin pulverizată. În funcție de desfășurarea reacției, se lasă în repaus la temperatura camerei sau se încălzește cu refrigerent ascendent, pînă la terminarea degajării acidului clorhidric (cca 1/2 oră). Produsul de reacție răcit se tratează cu 5 ml amestec de acid clorhidric concentrat și gheață, reziduul solid se filtrează și se spală cu apă. Pentru purificare, se dizolvă în 5 ml soluție concentrată de hidroxid de sodiu, se fierbe 5 minute (cu adaos de cărbune activ), se filtrează la cald și se acidulează cu HCl diluat (răcind amestecul), în prezența indicatorului roșu de Congo. Acidul aroilbenzoic precipitat se recristalizează din soluție apoasă de alcool sau din amestec de toluen-eter de petrol.

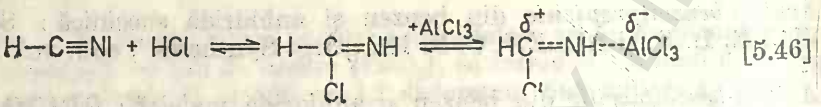
Prin acilare cu halogenuri de acid formic se obțin aldehide aromatice, ceea ce se întîmplă și cu fluorură de formil (scrieți reacția !). În locul clorurii de formil instabile, se poate folosi un amestec de acid clorhidric și oxid de carbon, în prezența clorurii de aluminiu și a clorurii cuproase (sinteza Gattermann-Koch).

Efectul catalitic al clorurii cuproase constă, probabil, în faptul că poate lega oxidul de carbon prin formarea unui complex mai puțin stabil (analiza de gaze !). În procesele la presiuni ridicate poate lipsi.

Prepararea p-tolilaldehidei: COLEMAN, G. H. și CRAIG, D., „Org. Syntheses", coll. vol. II (1943), 583.

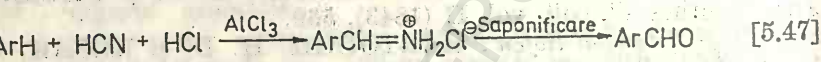
5.1.7.2. Sinteza Gattermann

Aldehidele aromatice, care nu se pot prepara din fenoli şi eteri fenolici, prin sinteza Gattermann-Koch, se obţin adesea cu acid cianhidric şi acid clorhidric în prezenţa clorurii de aluminiu sau a clorurii de zinc:



[5.46]

Reactantul electrofil este deci un complex format din catalizator şi clorură de formimidă. În sinteză se formează mai întîi clorhidratul aldiminei, care sub acţiunea acizilor diluaţi sau a bazelor, prin încălzire, se transformă uşor în aldehidă, prin hidroliză:



[5.47]

Sinteza cetonelor, reacţia Houben-Hoesch, decurge analog, utilizînd nitrili în loc de acid cianhidric.

Varianta Adams a sintezei Gattermann permite efectuarea reacţiei fără folosirea acidului cianhidric anhidru. În acest caz acidul cianhidric se formează în timpul reacţiei din reacţia cianurii de zinc cu acidul clorhidric. În acelaşi timp, se formează şi clorură de zinc care este un catalizator suficient de activ în cazul fenolilor (compuşi aromatici reactivi). Dacă reactivitatea hidrocarburii este redusă, se adaugă şi clorură de aluminiu.

Sinteza Gattermann se aplică, pe lîngă fenoli şi eteri fenolici, şi la hidrocarburi, heterocicluri (derivaţi ai furanului, pirolului şi indolului şi tiofen). Trebuie remarcat că derivaţii substituiţi nu reacţionează dacă substituenţii au efect dezactivant asupra nucleului. Pentru aminele aromatice sinteza nu se aplică (de ce?).

Grupa aldehidică apare, cu o selectivitate destul de mare, în poziţia para faţă de grupa activă şi în poziţia orto numai cînd poziţia para este ocupată.

Mod general de lucru pentru formilarea fenolilor cu cianură de zinc şi acid clorhidric (sinteza Gattermann-Adams) (tabelul 5.48)

***Atenţie!* În reacţie se formează acid cianhidric. Se lucrează numai în nişă cu tiraj foarte bun! Se poartă mască de gaze!**

Într-un balon de 250 ml, cu trei gîturi, prevăzut cu agitator, refrigerent ascendent cu tub de clorură de calciu şi un tub de barbotare lărgit la capăt, se introduc 0,05 mol substanţă aromatică dizolvată în 100 ml eter absolut [1]), 0,1 mol cianură de zinc şi 0,1 g clorură de potasiu (are rolul de a activa cianura de zinc). Prin tubul de barbotare, introdus în lichid, se barbotează timp de 1 oră cu debit mare, acid clorhidric gazos, uscat [1]). În

[1]) Vezi anexa cu reactivi.

timpul barbotării, amestecul se agită și se răcește pe baie cu gheață. Cianura de zinc se dizolvă în soluție, iar clorhidratul iminei precipită. Se agită încă 1/2 oră, după care solventul se decantează (Atenție la distrugerea resturilor de acid cianhidric! Vezi în anexa cu reactivi). Agitînd amestecul de reacție, rămas după decantarea solventului, se introduc în balon 50 g gheață și se încălzește pe baie de apă la 45—55° C, pînă la evaporarea eterului rămas (Atenție! Se volatilizează și o parte din acidul cianhidric). Pentru terminarea reacției de hidroliză a iminei (eventual, se adaugă puțin alcool, vezi tabelul 5.48), se aduce la fierbere scurt timp, apoi se răcește cu apă și gheață, precipitînd aldehida. Se recristalizează din apă, respectiv soluție apoasă de alcool, eventual în prezență de cărbune activ.

Tabelul 5.48

Aldehide obținute prin sinteza Gattermann-Adams

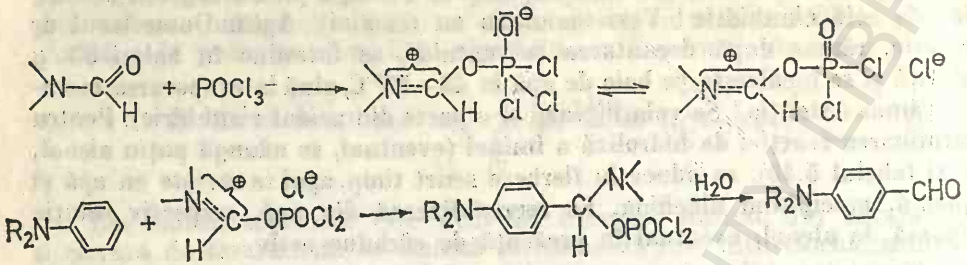
Produs	Substanța inițială	*p.t.*	Randament, %	Observații
2,4-Dihidroxibenzaldehidă	Rezorcină	(136°C (apă)	80	soluția mamă se lasă 10—15 ore în repaus
Aldehidă 2-hidroxi-naftoică -(1)	β-Naftol	80°C (50 % etanol)	80	înainte de saponificare se adaugă 50 ml etanol, soluția mamă se tratează cu apă și se lasă în repaus
Aldehidă 4-hidroxi-naftoică-(1)	α-Naftol	180°C (30 % etanol)	75	se introduc 70 g gheață, se toarnă într-un balon de 500 ml înainte de saponificare; se adaugă 150 ml etanol 50 %

2,4,6-trimetil-benzaldehidă: FUSON, R. C. și alții, „Org. Syntheses", coll. vol. III (1964), 549.
Formilarea fenolilor și eterilor fenolici inerți *cu cianură de zinc-acid clorhidric-clorură de aluminiu*: ADAMS, R. și MONTGOMERY, E., *J. Amer. chem. Soc.*, 46 (1924), 1518.

5.1.7.3. Sinteza Vilsmeier

În aceste reacții agentul de formilare folosit este o formamidă. Frecvent, se folosesc dimetilformamida și N-metil-formanilida. Ultima este mai reactivă, în schimb dimetilformamida este mult mai ieftină. Catalizatorul Friedel-Crafts, în acest caz, este oxiclorura de fosfor, care cu amidele for-

mează un complex. Acest complex este izolabil în cazul N-metil-formanilidei:

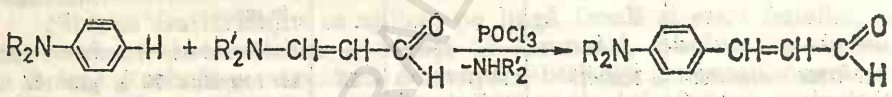


[5.49]

În procesele industriale, în locul oxiclorurii de fosfor, se foloseşte fosgenul.

Sinteza Vilsmeier se aplică cu precădere la combinaţii aromatice cu reactivitate accentuată, de exemplu fenoli, eteri fenolici, compuşi policiclici şi cicluri reactive cu heteroatomi, ca oxigen, sulf. Chiar şi aminele secundare şi terţiare dau această reacţie, contrar situaţiei de la sintezele Gattermann, Gattermann-Koch şi Gattermann-Adams.

Domeniul de utilizare al sintezelor Vilsmeier s-a lărgit simţitor în ultima vreme, prin faptul că s-a găsit posibilitatea reacţiei amidelor vinilogе [1]), ceea ce permite obţinerea aldehidelor nesaturate:



[5.50]

Ca solvenţi, în sintezele Vilsmeier, se folosesc de obicei: benzen, clorbenzen sau *o*-diclorbenzen, eventual, dimetilformamidă în exces. Cînd se lucrează cu *N*-metil-formanilidă, temperatura de lucru trebuie să fie sub 70°C, pentru a evita transformarea acesteia în *p*-metilamino-benzaldehidă.

Mod general de lucru pentru formilarea Vilsmeier (tabelul 5. 51)

Atenţie! **Oxiclorura de fosfor este foarte corozivă şi caustică! Se lucrează sub nişă şi cu ochelari de protecţie.**

Vasul de reacţie poate fi un balon de 250 ml cu trei gîturi, prevăzut cu agitator, refrigerent ascendent (cu reflux) cu tub de clorură de calciu (pentru evitarea contactului cu umiditatea atmosferică), termometru şi pîlnie de picurare.

[1]) Despre principiul vinilogiei, vezi la D.7.4.

Agitînd și răcind cu gheață un amestec format din substanța aromatică și *N*-metil-formanilidă, se adaugă prin picurare din pîlnie oxiclorura de fosfor, astfel ca temperatura în balon să nu depășească 20°C. Se continuă agitarea încă 1 oră, după care, continuînd agitarea, se încălzește, conform variantelor (tabelul 5.51).

În funcție de reactivitatea compusului aromatic se folosesc diverse amide și se variază cantitatea de complex de formilare.

Varianta A: 0,2 mol substanță aromatică, 0,3 mol *N*-metil-formanilidă, 0,3 mol oxiclorură de fosfor; se încălzește 3 ore la temperatura dată în tabelul 5.51.

Varianta B: 0,2 mol substanță aromatică, 0,2 mol *N*-metil-formanilidă, 0,2 mol oxiclorură de fosfor; se încălzește 2 ore la 60°C.

Varianta C: 0,2 mol compus aromatic, 0,6 mol dimetilformamidă (0,4 mol de aici este solvent), 0,2 mol oxiclorură de fosfor; exceptînd cazul cînd se lucrează cu compuși foarte reactivi, amestecul se încălzește pe baie de apă timp de 3 ore (vezi tabelul 5.51).

Pentru descompunerea produsului de reacție se adaugă 200 ml gheață, răcind amestecul de reacție, și cu hidroxid de sodiu 5 N se aduce la *p*H 6. Amestecul se extrage cu eter, în cazul substanțelor lichide, sau se filtrează, la cele solide. Extractele se unesc, se neutralizează cu soluție de bicarbonat de sodiu și se usucă pe sulfat de sodiu. Urmează îndepărtarea eterului și distilarea. Substanțele cristaline se purifică prin recristalizare.

La unele fenoleter-aldehide, care se obțin cu randamente modeste, se recomandă o purificare prin aducți bisulfitici (vezi tabelul 5.51). În acest scop, extractul cu eter se agită cu o soluție apoasă conținînd 40% bisulfit, iar combinația bisulfitică precipitată se filtrează și se spală cu eter. În final, se încălzește aductul cu acid sulfurie 2 *N*, pînă la dispariția degajării bioxidului de sulf, cînd se oprește încălzirea, se extrage cu eter, se neutralizează, se usucă și se distilă.

În cazul reacțiilor ce decurg cu randament bun, metodele descrise se aplică și în semimicropreparație.

Tabelul 5.51

Aldehide obținute prin sinteza Vilsmeier

Produs	Substanța inițială	Varianta	Constante fizice	Randament, %	Observații
Anisaldehidă	Anisol	A	$p.f._{16}$ 135°C n_D^{20} 1,5731	30	60°C; se purifică prin intermediul compusului bisulfitic
p-Etoxibenzaldehidă	Fenetol	A	$p.f._{20}$ 140°C *p.f.* 39°C	30	60°C; se purifică prin intermediul compusului bisulfitic

Tabelul 5.51 (continuare)

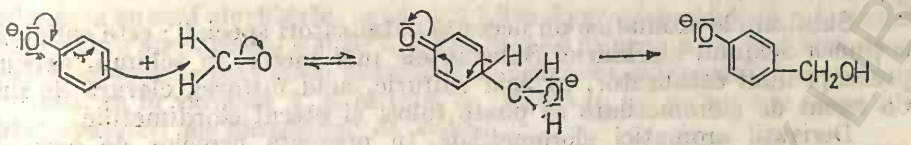
Produs	Substanţa iniţială	Varianta	Constante fizice	Randament, %	Observaţii
Aldehidă 2-metoxi-naftoică-(1)	2-Naftol-metileter	A	$p.f._{18}$205°C *p.t.* 84°C (etanol)	65	se adaugă 50 ml benzen ; 80°C ; produsul brut se dizolvă în etanol, se fierbe cu cărbune activ timp de 5 minute, se filtrează ; prin adăugare de apă, din soluţia mamă se mai poate izola aldehidă
Aldehidă 4-metoxi-naftoică-(1)	1-Naftol-metileter	A	$p.f._{10}$210°C *p.t.*34°C (etanol)	80	80°C
2,4-Dimetoxi-benzaldehidă	Rezorcin-dimetil-eter	B	$p.t._{0,1}$110°C *p.t.* 70°C (etanol diluat sau ligroină)	85	$p.f._{10}$165°C
3,4-Dimetoxi-benzaldehidă (Aldehida veratrică)	Veratrol	B	$p.f._{21}$169°C *p.t.*45°C (ciclohexan)	40	se purifică prin intermediul produsului bisulfitic
p-Dimetilamino-benzaldehidă	*N, N*-Dimetil-anilină	C	$p.f._{17}$ 166°C *p.t.* 73°C (etanol diluat)	80	
p-Dietilamino-benzaldehidă	*N, N*-Dietil-anilină	C	$p.f._{2}$ 124°C *p.t.* 41°C (etanol diluat)	80	
2,4-Dihidroxi-benzaldehidă	Rezorcină	C	*p.t.*136°C (apă)	40	se folosesc doar 0,2 mol dimetilformamidă, în caz contrar, produsul, care este o aldehidă foarte solubilă în apă, se izolează foarte greu. Nu se încălzeşte
Tiofen-2-aldehidă	Tiofen	C	*p.f.* 198°C n_D^{20} 1,5888	75	
Indol-3-aldehidă	Indol	C	*p.t.* 192°C (etanol)	90	1,5 ore la 35°C
Aldehidă cinamică	Stiren	C	$p.f._{20}$129°C n_D^{25} 1,6195	30	1 oră la 80 °C

Obţinerea antracen-9-aldehidei, vezi în : CAMPAIGNE, E. şi ARCHER, W. L., *J. Amer. chem. Soc.*, **75** (1953), 989.

5.1.7.4. Substituţia electrofilă cu formaldehidă

Din motive sterice, precum şi datorită reactivităţii ridicate, formaldehida este un reactiv foarte bun în reacţiile de substituţie aromatică electro-

filă. Cu substanțe aromatice reactive (fenolați) reacționează chiar și fără catalizator. Apare substituția grupelor hidroximetil în pozițiile orto și para (hidroximetilare):

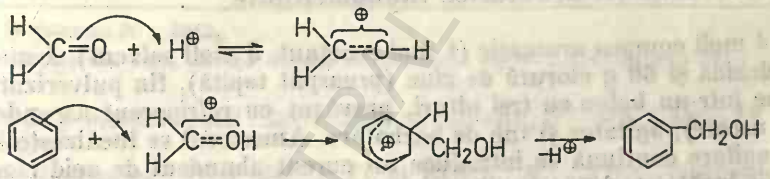


[5.52]

Reacția nu se poate opri în această fază și, de obicei, rezultă produși polihidroximetilați sau produși de condensare superiori. Importanța acestor reacții la scară de laborator este mai mică, dar industrial se aplică pe scară largă (rezoli, vezi mai jos).

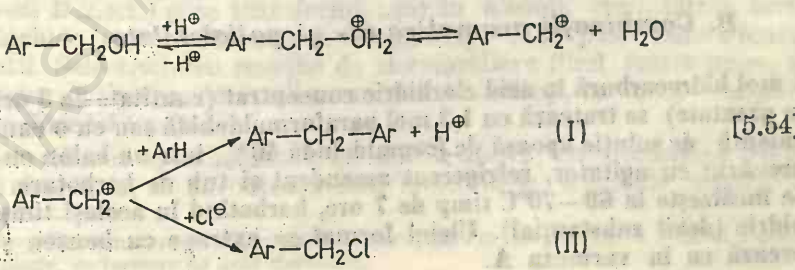
Unele combinații aromatice active (de exemplu, fenolii și heterociclii) cu formaldehida și amine secundare dau produși de *aminometilare* (vezi reacția Mannich, D.7.2.5.).

În prezența catalizatorilor, formaldehida reacționează și cu substanțe aromatice mai puțin reactive, de exemplu benzen. Halogenobenzenii reacționează numai în condiții de reacție mai severe și cu randament mic. Mecanismul de reacție urmează un drum obișnuit:



[5.53]

În prezența catalizatorului acid, reacția nu se oprește la alcool benzilic, ci, printr-o alchilare Friedel-Crafts a hidrocarburii netransformate, se obțin derivați diarilmetanici ([5.54, I]). Dacă reacția are loc în prezența acidului clorhidric concentrat, din alcool benzilic se va obține, printr-o reacție S_N1, clorura de benzil ([5.54, II], *clorometilare* — reacția Blanc):



[5.54]

Formarea diarilderivaților nu se poate opri nici în reacțiile de clorometilare, în special cînd compușii aromatici sînt reactivi. Astfel, în reacția fenolilor și eterilor fenolici se iau măsuri speciale pentru evitarea acestei reacții secundare nedorite (de ex. se diluează amestecul de reacție cu un solvent inert).

Substanțele aromatice nu necesită catalizatori speciali; este suficientă acțiunea acidului clorhidric. Substanțele mai inerte, în schimb, necesită prezența unui catalizator, ca acid sulfuric, acid fosforic, clorură de zinc. Ca agent de clorometilare se poate folosi și eterul clordimetilic.

Derivații aromatici clorometilați, în prezența urmelor de acizi, se transformă în compuși diarilmetanici (cum se explică acest lucru?). Din această cauză, distilarea produsului se face în prezența bicarbonatului de sodiu solid.

Mod general de lucru pentru clorometilarea aromatică (tabelul 5. 55)

Atenție! **O serie de derivați aromatici halogenometilați sînt iritanți puternici pentru piele și ochi. Se lucrează sub nișă, cu ochelari și mănuși de protecție!**
Arsurile provocate de aceste substanțe se spală cu alcool. Nu se folosesc unguenți, pentru a nu favoriza resorbția; vezi și D. 1. 5. 2.

A. Combinații aromatice monoalchilate

Se iau 4 moli compus aromatic (1 mol reactant, 3 moli solvent), 1 mol paraformaldehidă și 60 g clorură de zinc (proaspăt topită), fin pulverizată și se introduc într-un balon cu trei gîturi, prevăzut cu refrigerent ascendent (cu tub de uscare), agitator și tub de barbotare. Amestecul se încălzește la 60°C și sub agitare continuă se introduce un curent abundent de acid clorhidric uscat. Se încălzește încă cca 20 minute, pînă ce nu se mai observă absorbție de acid, iar cea mai mare parte din aldehidă a dispărut. După răcire, stratul organic se spală cu apă de la gheață, apoi cu soluție de bicarbonat de sodiu (tot rece), se usucă cu carbonat de potasiu și se distilă în vid în prezență de bicarbonat de sodiu.

Partea de compus aromatic folosit ca solvent distilă înaintea produsului.

B. Combinații aromatice di- și polialchilate

1 mol hidrocarbură în acid clorhidric concentrat (cantitate de 5 ori mai mare în greutate) se tratează cu 1,3 mol paraformaldehidă sau cu o cantitate echivalentă de soluție apoasă de formaldehidă 40%, într-un balon cu trei gîturi, prevăzut cu agitator, refrigerent ascendent și tub de barbotare. Amestecul se încălzește la 60—70°C timp de 7 ore, barbotînd în același timp acid clorhidric (debit substanțial). Uleiul format se extrage cu benzen și se prelucrează ca în varianta A.

C. *Eteri fenolici*

1 mol eter fenolic se dizolvă în 600 ml benzen într-un balon cu trei gîturi (termometru, agitator, tub de barbotare); sub agitare și răcire (baie de gheață) se saturează cu acid clorhidric gazos. Continuînd agitarea intensă și barbotarea cu acid clorhidric, se adaugă 1,3 mol paraformaldehidă, menținînd temperatura amestecului sub 20°C. După încă 60 minute agitare și barbotare de HCl, se decantează soluția benzenică de deasupra sedimentului, se spală și se usucă, ca în varianta A, și în final se distilă în vid cu un mic adaos (pe vîrful spatulei) de bicarbonat de sodiu.

Dacă produsul clorometilat se folosește mai departe la obținerea nitrilului corespunzător (vezi D.2.5.3.), se îndepărtează doar benzenul prin distilare în vid.

Tabelul 5.55

Clorometilarea combinațiilor aromatice

Produs	Substanța inițială	Varianta	Constante fizice	Randament, %
Clorură de benzil	Benzen	A[1])	$p.f._{15}$ 70°C n_D^{20} 1,5390	75
Clorură de *p*-metil-benzil[2])	Toluen	A	$p.f._{20}$ 90°C	80
Clorură de 2,4-dimetil-benzil	*m*-Xilen	B	$p.f._{12}$ 103°C n_D^{25} 1,5371	65
Clorură de 2,5-dimetil-benzil	*p*-Xilen	B	$p.f._{12}$ 103°C n_D^{25} 1,5368	60
Clorură de 2,4,6-trimetil-benzil	Mezitilen	B	$p.f._{10}$ 115°C *p.t.* 37°C	55
Clorură de 3,4-dimetoxi-benzil (clorură de veratril)	Veratrol	C	$p.f._{1}$ 103C° *p.t.* 50°C (ligroină)	65

[1]) Se folosesc 30 g $ZnCl_2$.

[2]) Conține cca 35% clorură de *orto*-metil-benzil; $n_D^{20} = 1{,}5342$ (produs pur).

Clorură de p-metoxi-benzil: MÜLLER, A. și alții, *J. org. Chem.*, 16 (1951), 1013;

α-clormetilnaftalină: GRUMMIT, O. și BUCK, A., „Org. Syntheses", coll. vol. III (1955), 195;

2-clormetil-tiofen[1]): WIBERG, K. B. și McSHANE, H. F., „Org. Syntheses", coll. vol. III (1955), 197;

clorură de 2-hidroxi-5-nitrobenzen (sursa de formaldehidă este clordimetileter): BUEHLER, C. A., KIRCHNER, F. K. și DEEBEL, G. F., „Org. Syntheses", coll. vol. III (1955), 468.

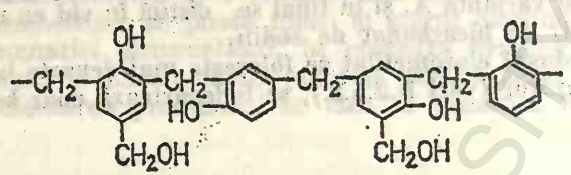
Halogenurile de benzil obținute prin clorometilare sînt substanțe foarte reactive (vezi D.2.5.1.) și se transformă ușor în alcooli, eteri, nitrili, acizi, amine și aldehide (reacția Sommelet). Grupa CH_2—Cl se poate reduce foarte ușor la metil. Selectivitatea reacției de clorometilare fiind foarte mare, se preferă pentru obținerea derivaților aromatici metilați, în locul reacțiilor de alchilare Friedel-Crafts.

Bromometilarea se face identic cu clormetilarea, cu deosebirea că în loc de acid clorhidric, se barbotează acid bromhidric. Reacțiile decurg în

[1]) 2-Clormetil-tiofenul nu se depozitează, întrucît, chiar la întuneric și la rece, se descompune prin explozie, cu formare de acid clorhidric.

condiţii normale. Omologii superiori ai formaldehidei (aldehida acetică, propionică, butirică), datorită reactivităţii lor reduse, se folosesc foarte rar în reacţii de alchilare.

Condensarea formaldehidei cu fenol este folosită pe scară industrială la prepararea răşinilor fenol-formaldehidice. Se cunosc două procedee mai larg folosite. Din reacţia fenolului cu aldehida formică în exces, în mediu alcalin (sodă, amoniac, hidroxid de sodiu), rezultă mai întîi produşi lineari de policondensare (rezoli) cu grupe metilolice libere din molecule de fenol polihidroximetilat (vezi [5.52]):



[5.56]

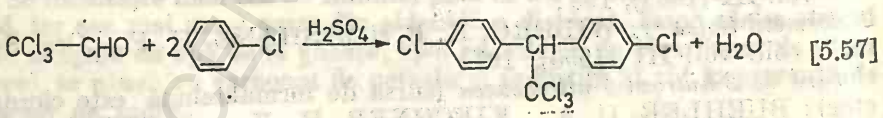
La încălzire (întărire), aceste grupe metilolice realizează legături tridimensionale între lanţuri, iar produsul devine insolubil, fără posibilităţi de topire (duroplaste).

Din reacţia fenolului cu aldehidă în exces, dar mediu acid, se formează produşi de policondensare, fără grupe metilolice libere (novolacuri), care nu se întăresc la cald (termoplaste) şi pot fi topiţi. Încălzind însă în prezenţa hexametilentetraminei (se descompune în formaldehidă şi amoniac) se produce întărirea.

Răşinile fenol-formaldehidice fac parte din primele mase plastice (bachelita) fabricate pe scară industrială şi astăzi încă ocupă un loc de frunte în industria de profil. Se folosesc în mare măsură ca mase presate (cu umpluturi ca hîrtie, făină de lemn, ţesături textile şi alte materiale de inserţie) sau turnate, ca materii prime în industria lacurilor şi a materialelor adezive.

5.1.7.5. Reacţia combinaţiilor aromatice cu alte aldehide. Cataliză acidă

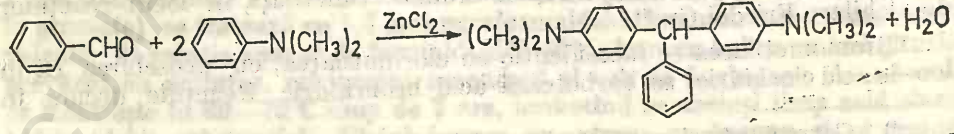
Analog cu formaldehida, o serie de alte aldehide şi cetone, în prezenţa catalizatorilor acizi, dau reacţii cu compuşii aromatici. În prima fază, ca şi în cazul formaldehidei, se formează alcooli benzilici substituiţi, care în condiţiile de reacţie existente (analog cu [5.54, I]) se transformă în derivaţi ai difenilmetanului. Un exemplu ilustrativ în acest sens îl constituie sinteza industrială a insecticidului DDT (*p,p'* -diclordifenil-tricloretan):



[5.57]

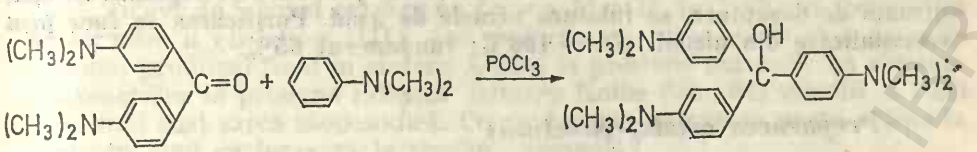
La fel se obţine din acetonă şi fenol, în prezenţa acidului sulfuric, 2,2-*p,p'*-dihidroxi-difenil-propan, substanţă de bază în industria maselor plastice (răşini epoxidice, compuşi fenol-formaldehidici modificaţi).

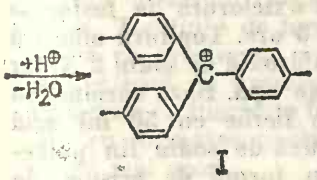
Din reacţia aldehidei benzoice cu compuşi aromatici rezultă derivaţi ai trifenilmetanului:



[5.58]

În locul aldehidei se pot folosi diarilcetone de tipul Michler și se vor obține derivați substituiți ai trifenilmetanului. Ionul de carbeniu (I) format în prima fază a reacției are o stabilitate foarte ridicată și poate exista ca atare în medii acide sau neutre sau în rețeaua cristalină :

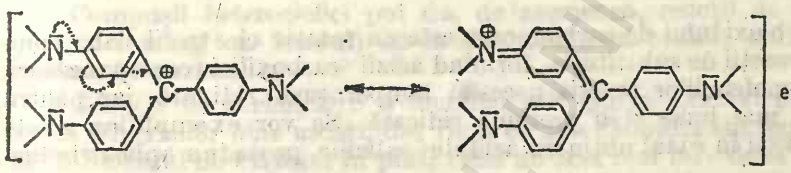




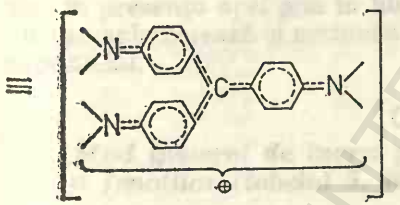
I

[5.59]

Această stabilitate ridicată se explică prin existența sarcinii pozitive delocalizate pe întreaga moleculă (ioni de carbeniu-imoniu) :



[5.60]



Datorită sistemului de electroni delocalizați, acești ioni sînt colorați („săruri colorate", *coloranți bazici de trifenilmetan*). Citiți și cele arătate la A.3.6.1.! Documentați-vă din manuale și despre alte metode de obținere a coloranților pe bază de trifenilmetan !

Prepararea insecticidului DDT (p, p'-diclordifenil-tricloretan)

Într-un balon cu trei gîturi, cu agitator, termometru intern, pîlnie de picurare și refrigerent ascendent, se introduce un amestec format din 0,3 mol cloral[1]) (triclor-acetaldehidă), 0,5 mol clorbenzen și 70 ml acid sulfuric concentrat. La acesta se adaugă, la 20—25°C, prin picurare timp de 30 minute, 50 ml oleum 20% (ochelari de protecție !). Se amestecă timp de 4 ore la 30°C și se

[1]) Se prepară din cantitate corespunzătoare de hidrat de cloral, care se agită bine cu acid sulfuric concentrat în cantitate de patru ori mai mare.

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

toarnă cu atenție peste cca 500 g gheață. Produsul de reacție se separă ca un strat uleios, care după puțin timp se întărește. Se filtrează, se spală din abundență cu apă și într-o capsulă de porțelan, prin fierbere repetată cu apă, urmată de decantare, se înlătură urmele de acid. Purificarea se face prin recristalizare din alcool. *p.t.* = 103°C; randament 65%.

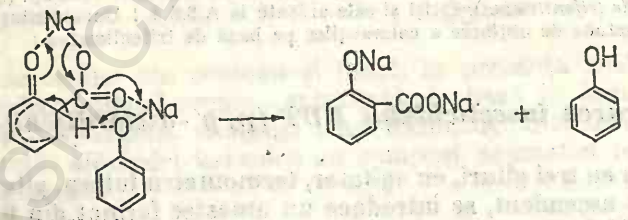
Prepararea cristal-violetului

0,02 mol dimetilanilină, 0,004 mol 4,4'-bis-(N,N-dimetilamino)-benzofenonă (tetrametil-diamino-benzofenonă) și 0,01 mol oxiclorură de fosfor se încălzesc, într-o eprubetă, pe baie de apă, timp de 3 ore. Topitura albastră se reia cu 50 ml apă, se alcalinizează cu soluție de hidroxid de sodiu 2 N, iar excesul de dimetilanilină se antrenează cu vapori de apă. Baza carbinolică se spală bine cu apă, se mărunțește în mojar și se fierbe cu 50 ml acid clorhidric 0,4%. Se filtrează la cald, se adaugă clorură de sodiu fin pulverizată și se recristalizează din apă. Cristalizează în formă de prisme, de culoarea bronzului cu randament cantitativ.

5.1.7.6. Reacții de carboxilare

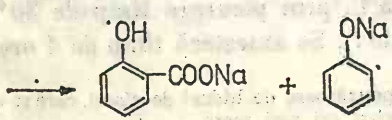
În prezența bioxidului de carbon, care este un reactiv electrofil slab, fenolații suferă reacții de substituție, formînd acizii carboxilici corespunzători. În cazul monofenolilor reacția necesită temperatură ridicată, iar pentru randamente mai bune și o presiune ridicată. Se vor exemplifica aceste tipuri de reacții în cazul obținerii acidului salicilic, procedeu aplicat industrial:

I II



[5.61]

III



În acest mecanism chelatic ionul de sodiu are rolul catalizatorului electrofil, care mărește polaritatea legăturii C=O (I → II). În etapa următoare, un ion de fenoxid extrage un proton de la II, tot printr-un mecanism de formare a chelaților (III). Așa se formează sarea disodică a acidului salicilic, produsul final în sinteze Kolbe, la presiune normală. La efectuarea reacțiilor la presiune ridicată (sinteza Kolbe-Schmitt) rezultă în final (vezi mai sus) sarea monosodică. Ce randament maxim se poate obține în varianta cînd se lucrează la presiune normală?

Poziția de fixare a grupelor carboxil la nucleul benzenic depinde de natura metalului alcalin care formează fenoxidul și de temperatura de lucru. Tendința de formare a chelaților scade de la litiu la potasiu, adică odată cu creșterea razei ionice. În cazul fenoxizilor de sodiu, substituția se dirijează cu precădere în poziția orto, ceea ce se explică prin cîștigul energetic ce însoțește formarea chelatului. Cînd raza ionică este prea mare pentru formarea chelatului, se carboxilează poziția para, care se polarizează mai ușor.

Fenolii care au o a doua grupă hidroxil în poziția orto sau meta sînt foarte reactivi și reacția de carboxilare are loc deja în soluții apoase alcaline. În poziția para, efectul grupei hidroxil este mai redus, la fel și al grupei amino în poziția meta.

Compușii heterociclici pot da, de asemenea, reacții de carboxilare: pirolul (analog cu fenolul) dă acidul pirol-2-carboxilic, carbazolul, acid carbazol-1-carboxilic.

Reacția de carboxilare a fenolilor mai puțin reactivi necesită utilizarea fenoxizilor bine uscați, dat fiind că apa chelatizează fenolii mai ușor decît bioxidul de carbon; în plus, fiind un acid mai tare decît fenolii, fenoxizii în prezența apei pun în libertate fenolul. Sub acțiunea umidității, fenoxizii se aglomerează și acțiunea bioxidului de carbon se limitează la stratul superficial.

Mod general de lucru pentru reacția de carboxilare a fenolilor (tabelul 5. 62)

A. Fenoli cu reactivitate mare

1 mol fenol, 5 mol bicarbonat de potasiu și 1 l apă se fierb timp de 2 ore într-un balon cu refrigerent ascendent. După răcire, acidul format se precipită cu acid clorhidric concentrat. Amestecul răcit la 0°C se filtrează și se recristalizează din apă cu adaos de cărbune activ.

B. Fenoli cu reactivitate medie

1 mol fenol se amestecă bine cu 2,5 mol carbonat de potasiu. Amestecul se introduce într-o autoclavă, se introduce bioxid de carbon la 25—40 atm și se încălzește la 130°C timp de 6 ore. După răcire, produsul se dizolvă în apă și se prelucrează ca la A.

C. Fenoli cu reactivitate mică

Pentru obținerea acidului o-hidroxibenzoic se ia 1 mol fenol și se amestecă cu 1,05 mol hidroxid de sodiu în 100 ml apă. Pentru derivatul para se ia 1,05 mol hidroxid de potasiu. Amestecul ce aduce la sec în vacuum, după care se ține încă 4 ore la 150°C pe o baie de ulei sau de metal topit. Substanța se pulverizează fin, se introduce într-o autoclavă și se presează bioxid de carbon la 5 atm. Se încălzește 4, respectiv 12 ore (vezi tabelul 5.62) la 190°C, introducînd bioxid de carbon, din cînd în cînd, dacă scade presiunea. După răcire și depresurizare, produsul se prelucrează ca la A și B.

Pe lîngă acidul salicilic, care se folosește în industria medicamentelor (acesal, aspirină) și a coloranților, pe scară industrială se mai obțin acidul 2-hidroxi-4-aminobenzoic (acid *p*-aminosalicilic, PAS *), acidul 2-hidroxi-naftalin-3-carbonic (pentru coloranți de naftol AS (Azotoli)) și alți acizi.

Despre obținerea industrială a acidului tereftalic, material de bază în industria maselor plastice pe bază de poliesteri, informați-vă din cărțile de specialitate !

Tabelul 5.62

Carboxilarea fenolilor (sinteza Kolbe-Schmitt)

Produs final	Substanța inițială	Varianta	*p.t.*	Randament, %	Observații
Acid 2,4-dihidroxibenzoic (acid β-rezorcilic)	Rezorcină	A	213°C (descompunere)	50	
Acid 2,4,6-trihidroxibenzoic	Floroglucină	A	descompunere 60°C[1])	30	Deja la fierbere în apă acidul pierde CO_2. Din această cauză, nu se face recristalizare, ci reprecipitare din soluția în bicarbonat de sodiu cu un acid
Acid 2, 5-dihidroxitereftalic	Hidrochinonă	B	197°C	50	
Acid *p*-aminosalicilic	*m*-Aminofenol	B	151°C clorhidrat ; 222°C	70	Soluția alcalină se acidulează cu HCl concentrat pînă la virajul roșului de Congo. (La atingerea *p*H=1 cristalizează clorhidratul). Purificarea se face prin reprecipitare din soluție de bicarbonat de sodiu.
Acid salicilic	Fenol	C	159°C	70	Se adaugă hidroxid de sodiu ; se fierbe 24 ore.
Acid *p*-hidroxibenzoic	Fenol	C	214°C	70	Se adaugă hidroxid de potasiu ; se încălzește 12 ore.
Acid β-naftol-3-carboxilic	β-Naftol	C	216°C	60	Se adaugă hidroxid de sodiu ; se încălzește 24 ore.

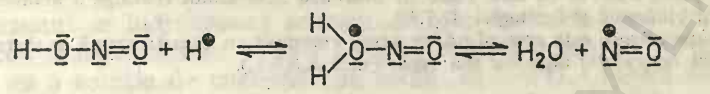
* Un medicament tuberculostatic.

[1]) Se decarboxilează și în final se găsește temperatura de topire a floroglucinei ; p.t. 219°C (sublimează).

5.1.8. Reacții de nitrozare

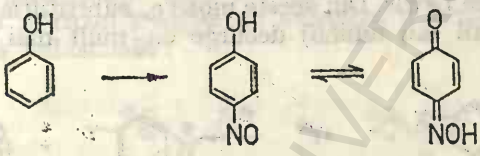
Aceste reacții sînt substituții electrofile aromatice cu grupa nitrozo, ce se realizează prin intermediul acidului azotos.

Reacția decurge în mod analog cu reacția de nitrare a compușilor aromatici cu acid azotic, agentul electrofil fiind cationul de nitrozoniu (nitrozil) $NO^{\oplus}$:



[5.63]

Ionul nitrozoniu $NO^{\oplus}$ nu se poate obține în concentrații mari, de aceea nitrozarea directă se poate face numai la derivații aromatici reactivi (fenol, amine aromatice terțiare). Substituția este dirijată în poziția para. p-Nitrozofenolul este tautomer cu chinonmonoxima:



[5.64]

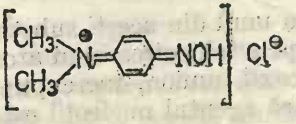
Aminele aromatice primare și secundare reacționează cu acidul azotos doar la nivelul atomului de azot (se formează săruri de diazoniu, în cazul aminelor primare, și *N*-nitrozamine la cele secundare (vezi D.8.2.1.). *N*-nitrozaminele, sub influența acizilor minerali, izomerizează în C-nitrozo-derivați.

Prepararea p-nitrozo-N,N-dimetilanilinei

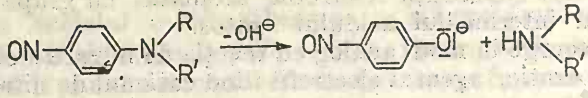
Într-un pahar de 25 ml se dizolvă 10 mmol dimetilanilină în 4 ml acid clorhidric concentrat, adăugînd și 10 g gheață. Amestecul răcit pe o baie de gheață se agită și se tratează cu 12 mmol azotit de sodiu dizolvat în 3 ml apă, ținînd seama ca temperatura să nu depășească 5°C. Nu trebuie să se formeze oxizi de azot în timpul reacției. După încă 15 minute de răcire pe baie de gheață, se filtrează precipitatul galben (clorhidrat [1]) și se spală cu acid clorhidric diluat, de la gheață, apoi cu alcool. Temperatura de topire (se descompune!) a produsului pur este 177°C.

Baza liberă se obține prin alcalinizarea clorhidratului cu soluție diluată de carbonat de sodiu. Se extrage de mai multe ori cu eter (pînă extractul nu mai are culoarea verde) și se concentrează soluția eterică pînă la apariția cristalelor bazei, de culoare verde smarald. *p.t.* 88°C; randament 95%.

[1]) *p*-nitrozo derivații aminelor aromatice secundare și terțiare formează, cu acizii minerali, săruri neutre cu structură chinoidă:



Prin reacţia de nitrozare a aminelor aromatice dialchilate se obţin amine alifatice secundare (substituţie nucleofilă aromatică, vezi mai jos):



[5.65]

Se poate observa că este vorba de hidroliza unei amide feniloge a acidului azotos (vezi principiul vinilogiei şi fenilogiei, D.7.4.).

Grupa nitrozo este cromoforă, de aceea compuşii cu această grupă în stare liberă, monomerii, sînt colorați în albastru sau verde (vezi A.3.6.1.).

5.2. Substituţia aromatică nucleofilă

Combinaţiile aromatice, datorită sistemului de duble legături conjugate, au caracter de baze Lewis. Din aceste motive, substituţia cu reactivi nucleofili (grupe hidroxil sau amino) decurge cu mult mai greu decît substituţia electrofilă:

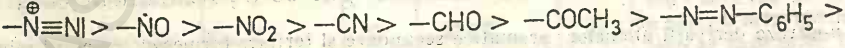
[5.66]

În cursul acestei reacţii substituentul X se elimină împreună cu perechea de electroni de legătură, ceea ce face ca să devină un anion sărac în energie sau o moleculă neîncărcată. Substituenţii care se pot dislocui nucleofil mai uşor sînt halogenii (→anion de halogen), grupa sulfonică (→ ion de sulfit) şi grupa diazoniu (→azot molecular). Substituţia unui atom de hidrogen este dificilă şi poate să aibă loc numai dacă anionul hidrură, foarte bazic şi reactiv, se îndepărtează, de exemplu printr-o reacţie de oxidare.

Substituţia nucleofilă a grupei diazoniu va fi tratată la D.8.2.

5.2.1. Substituţie nucleofilă la combinaţii aromatice activate

Substituenţii cu efecte $-I$ şi $-M$, care micşorează bazicitatea nucleului aromatic şi prin aceasta îngreuiază substituţia electrofilă (vezi D.5.1.2.), au efect deosebit de favorabil asupra reacţiilor de substituţie nucleofilă. Efectul lor activant este deosebit de accentuat dacă se găsesc în poziţiile orto sau para, faţă de grupa care se înlocuieşte. Seria activităţilor este următoarea:



[5.67]

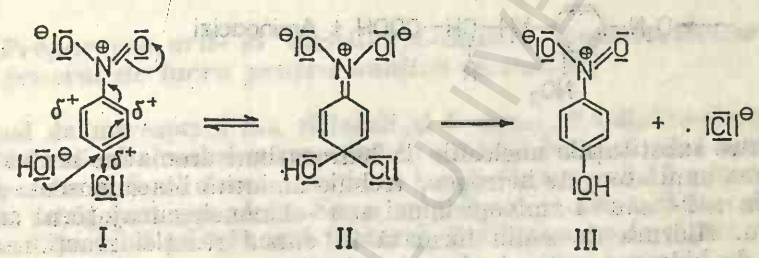
Compuşii care conţin unul din aceşti substituenţi participă la reacţia de substituţie nucleofilă prin înlocuirea unui atom de hidrogen sau halogen cu o grupă hidroxil, alcoxil, amino, mercapto etc., chiar în condiţii de reacţie foarte blînde. Dacă agentul nucleofil este anionul dimetilsulfoxidic

$^{\ominus}\overline{C}H_2-SO-CH_3$ sau dimetiloxosulfoniu-dimetilidic $^{\ominus}\overline{C}H_2-\overset{\oplus}{\underset{\underset{O}{\|}}{S}}(SCH_3)_2$ (vezi şi D.3.1.5.), se pot metila o serie de combinaţii aromatice, ca chinolină, izochinolină, acridină şi nitrobenzen. Grupa care se elimină în acest caz este sau un anion al acidului metilsulfonic sau dimetilsulfoxid. Formulaţi reacţia de metilare a chinolinei în poziţia 4 !

Clorbenzenul se hidrolizează extrem de greu la fenol (vezi D.5.2.2.), dar înlocuirea halogenului în *o*- sau *p*-clornitrobenzen are loc în condiţii bune, chiar cu o soluţie de carbonat de sodiu, la 130°C. Clorura de picril (2, 4,6-trinitroclorbenzen) posedă reactivitatea unei cloruri acide.

Din aceleaşi motive, reacţiile de substituţie nucleofilă au loc foarte bine şi cu heterociclii, ca piridina şi chinolina (analog cu nitrobenzenul).

Mecanismul reacţiilor de substituţie nucleofilă la compuşi aromatici activaţi (ceea ce corespunde unui mecanism *adiţie-eliminare*) se poate urmări foarte bine în cazul reacţiei de hidroliză a *p*-clornitrobenzenului, proces cu aplicaţie industrială :



[5.68]

Această reacţie de substituţie seamănă întrucîtva cu substituţia nucleofilă bimoleculară (S_N2) la hidrocarburi alifatice. Şi aici are loc mai întîi formarea anionului [5.68, II], care este şi etapa determinantă de viteză. Produsul II însă, contrar celor întîlnite la S_N2, nu este o stare de tranziţie, ci un complex σ, un compus intermediar cu existenţă reală, analog cu substituţia aromatică nucleofilă. Astfel, viteza reacţiei va depinde atît de reactivitatea partenerului nucleofil ($OH^{\ominus}$), cît şi de influenţele exercitate, în cadrul nucleului aromatic, asupra centrului de reacţie. Pozitivarea centrului se realizează prin efectul de activare al substituentului (în exemplul de faţă, grupa nitro în poziţia *para*) şi prin proprietăţile grupei ce se desprinde (clorul). Uşurinţa cu care se înlocuieşte un halogen în nucleele aromatice substituite creşte în seria I $<$Br $<$Cl $\ll$F. Această succesiune se deosebeşte fundamental de cea găsită în reacţiile S_N2, I $>$ Br $>$ Cl $\gg$ F. În reacţiile S_N2 s-a văzut că desprinderea halogenului şi acceptarea reactantului nucleofil avea loc concomitent, ceea ce nu se întîmplă în cazul de faţă.

Reactivitatea agenţilor nucleofili creşte cu capacitatea lor nucleofilă.

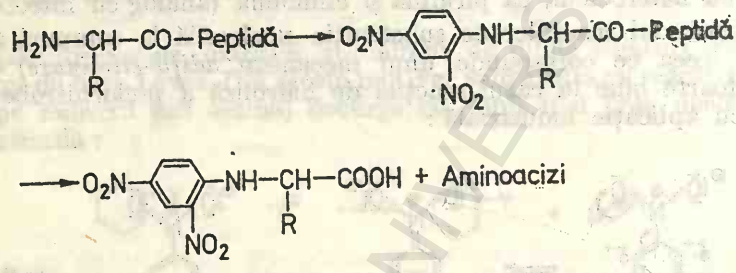
În tehnică sînt cunoscute şi aplicate reacţiile de substituţie nucleofilă aromatică a halogenurilor aromatice. Scrieţi următoarele reacţii :

2,4-dinitroclorbenzen $\xrightarrow{NaOH}$ 2,4-dinitrofenol ($\xrightarrow{HNO_3}$ acid picric)

2,4-dinitroclorbenzen $\xrightarrow{N_2H_4}$ 2,4-dinitro-fenilhidrazină

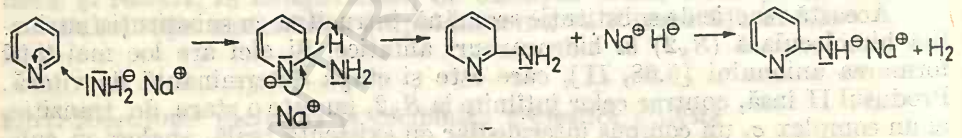
p-nitrozo-*N*, *N*-dialchil-anilină → dialchilamină + *p*-nitrozofenol (vezi [5.65]).

Reacţia 2,4-dinitro-fluorbenzenului şi a 2,4-dinitro-clorbenzenului cu amine, alcooli, mercaptani se utilizează la identificarea acestor clase de substanţe. Deosebit de importantă este identificarea aminoacizilor terminali în peptide. Mai întîi, peptida reacţionează cu 2,4-dinitro-fluorbenzen, după care se hidrolizează produsul. Aminoacidul terminal fiind transformat în 2,4-dinitro-fenil derivat se poate separa de ceilalţi aminoacizi şi identifica foarte uşor (F. Sanger):



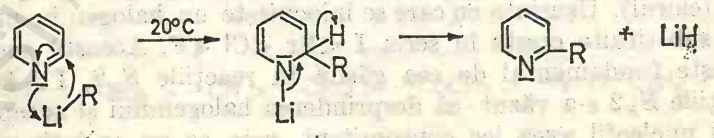
[5.69]

Dintre substituţiile nucleofile la hidrocarburi aromatice activate prin eliminarea unui atom de hidrogen, trebuie amintită binecunoscuta sinteză Cicibabin a 2- sau 4-aminopiridinei sau -chinonei, cu ajutorul amidurii de sodiu. Hidrura de sodiu formată în cursul reacţiei reacţionează cu atomul de hidrogen activat al aminopiridinei:



[5.70]

La fel decurge şi reacţia de alchilare sau arilare a piridinei sau a chinolinei cu alchil sau aril derivaţi ai litiului. În acest caz, produsul intermediar, la temperaturi joase, se poate izola în scopuri preparative:

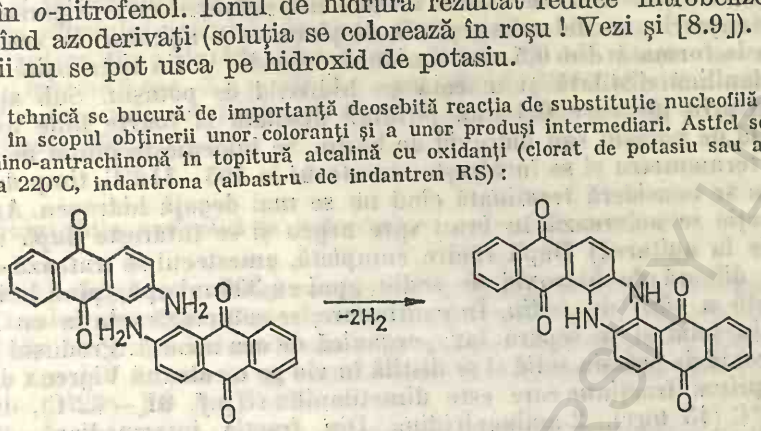


[5.71]

Hidrura de litiu care se formează la încălzire precipită şi se înlătură din echilibru. Produsul intermediar se poate descompune cu apă, cu formarea unui produs 1,2-dihidroderivat, care trebuie supus oxidării. Nitroderivaţii aromatici se hidrolizează deosebit de uşor. Nitrobenzenul,

în prezența hidroxidului de potasiu solid, la temperatura camerei, se transformă în *o*-nitrofenol. Ionul de hidrură rezultat reduce nitrobenzenul în exces dînd azoderivați (soluția se colorează în roșu ! Vezi și [8.9]). Nitroderivații nu se pot usca pe hidroxid de potasiu.

În tehnică se bucură de importanță deosebită reacția de substituție nucleofilă a antrachinonei, în scopul obținerii unor coloranți și a unor produși intermediari. Astfel se obține, din 2-amino-antrachinonă în topitură alcalină cu oxidanți (clorat de potasiu sau azotat de sodiu), la 220°C, indantrona (albastru de indantren RS):



[5.72]

Efectul de reducere a hidrurii este anihilat prin adăugarea unor oxidanți.

Prepararea aril- și alchil-2,4-dinitro-feniltioeterilor (mod general de lucru pentru analiza calitativă)

5 mmol de mercaptani sau tiofenoli și 5 mmol 2,4-dinitro-clorbenzen se dizolvă în 15 ml alcool și se amestecă cu o soluție formată din 5 mmol hidroxid de sodiu și 2 ml alcool. Soluția se încălzește timp de 10 minute într-un vas cu refrigerent ascendent. Sarea cristalizată se filtrează la cald, iar la răcirea filtratului cristalizează tioeterul. Purificarea se face prin recristalizare din alcool.

Prepararea 2, 4-dinitro-fenilhidrazinei

Într-un balon cu trei gîturi, de 500 ml, prevăzut cu termometru, agitator și refrigerent ascendent, se dizolvă 0,25 mol 2,4-dinitro-clorbenzen foarte pur (*p.t.* 51—52°C) în 125 ml dietilenglicol cald. La 15—20°C, sub agitare, se adaugă 0,3 mol hidrat de hidrazină (60—65% soluție apoasă). După terminarea reacției, se încălzește la fierbere și se amestecă cu 50 ml metanol, timp de 20 minute, pe o baie de apă, pentru a îndepărta 2,4-dinitro-clorbenzenul nereacționat. După răcirea amestecului, se filtrează 2,4-dinitro-fenilhidrazina, se spală cu metanol și se recristalizează, *p.t.* 200°C (*n*-butanol sau dioxan); randament 80%.

Prepararea 2-aminopiridinei

Atenție! Amidura de sodiu se descompune în prezența apei cu explozie ! La aer, în prezența umidității și a bioxidului de carbon, se formează produși foarte explozivi, ce se recunosc după culoarea lor galbenă. Acești produși nu pot fi utilizați. Purtarea ochelarilor și a mănușilor de protecție este obligatorie !

Reușita experienței depinde de calitatea amidurii de sodiu.

Într-un balon cu trei gîturi, de 500 ml, prevăzut cu refrigerent (tub de uscare cu carbonat de sodiu), pîlnie de picurare și agitator, se realizează o suspensie formată din 0,5 mol amidură de sodiu [1]) fin mărunțită și 75 ml dimetilanilină distilată și uscată cu hidroxid de potasiu. Sub agitare se adaugă prin picurare 0,4 mol piridină distilată și foarte bine uscată cu hidroxid de potasiu sau hidroxid de bariu. Se înlocuiește pîlnia de picurare cu un termometru și se încălzește amestecul la 105—110°C, timp de 10 ore. Reacția se consideră terminată cînd nu se mai degajă hidrogen. Amestecul de reacție se colorează în brun spre negru și se întărește după un timp (atenție la agitare!) După răcire completă, amestecul se tratează cu 80 ml soluție diluată de hidroxid de sodiu, apoi cu 300 ml apă, pînă la hidroliza completă a sării de sodiu. În continuare, se saturează soluția cu hidroxid de sodiu solid și se separă faza organică de cea apoasă. Produsul se usucă pe hidroxid de potasiu solid și se distilă în vid pe o coloană Vigreux de 40 cm. După prima fracțiune care este dimetilanilina (*p.f.* 81 — 82°C), distilă, la 95—96°C (13 torr), 2-aminopiridina. Din fracția intermediară, 82—95°C (13 torr), se poate separa 2-aminopiridina prin adaos de eter de petrol. Randament, 60%.

Prepararea β-naftolului [2])

Atenție! Se lucrează cu mănuși și ochelari de protecție!

0,75 mol hidroxid de sodiu și 3 ml apă se încălzese la 270°C într-un creuzet de nichel (capacitate de cca 75 ml), după care se adaugă încet 0,044 mol β-naftalinsulfonat de sodiu [3]). Temperatura amestecului se mărește, încet, la 315°C (în cca 20 minute) și se menține timp de 3 minute la această temperatură. Topitura se toarnă pe o placă întinsă (masă de laborator sau podea), se mărunțește și se dizolvă în apă, într-un pahar Berzelius. Răcind pereții paharului, soluția se acidulează cu acid clorhidric concentrat. Se lasă în repaus peste noapte, se filtrează, se spală cu apă, se usucă și în final se recristalizează din apă. *p.t.* 122—123°C; randament, 80%.

Prepararea 3-cianpiridinei (nitrilul acidului nicotinic [4])

Atenție deosebită la lucrul cu cianura de sodiu (vezi și anexa cu reactivi!).

0,2 mol piridin-3-sulfonat de sodiu [5]) se amestecă bine cu 0,6 mol cianură de sodiu fin pulverizată, se introduce într-un balon cu agitator (fig. A.5f), alonjă de distilare, refrigerent cu aer și recipient de colectare (fig. A.57) și

[1] Vezi anexa cu reactivi.

[2]) După May, C.E., *J. Amer. chem. Soc.*, *44* (1922), 650.

[3]) Se va folosi β-naftalinsulfonat liber de carbonat, complet solubil în apă pentru a evita spumarea topiturii.

[4]) După McElvain, S. M. și Goese, M. A., *J. Amer. chem. Soc.*, 65 (1943), 2235.

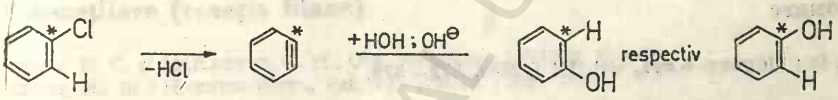
[5] Se obține prin aducerea la sec a unui amestec echivalent de acid piridin-3-sulfonic și hidroxid de sodiu.

se încălzește pe o baie de metal. La 340°C (temperatura băii) amestecul se topește și se declanșează reacția. După o mică cantitate de piridină, începe distilarea nitrilului acidului nicotinic, temperatura băii se mărește la 400°C și se menține timp de 40—50 minute. Produsul de reacție se redistilă, obținînd mai întîi cca 3 g piridină și apoi, pînă la 206°C, distilă nitrilul. Purificarea se face prin recristalizare din eter sau eter de petrol. *p.t.* 49—50°C; randament, 45%.

5.2.2. Substituția nucleofilă la hidrocarburi aromatice neactivate

În condiții obișnuite (vezi și reacții S_N, la D.2.), atomii de halogen legați de un nucleu aromatic, fără alt substituent cu efect $-I$ sau $-M$, nu pot fi substituiți cu grupe hidroxil, amino sau cian. Hidroliza clorului în clorbenzen are loc numai în prezența hidroxidului de sodiu 10—15% și la temperaturi în jur de 350°C.

Experiențele cu atomi de carbon marcați (^{14}C) dovedesc că produsul de hidroliză nu conține numai grupe hidroxil la atomul de carbon la care a fost legat clorul (58%), ci și la atomii de carbon învecinați (42%). Acest fenomen se poate explica, considerînd că într-o primă fază a reacției are loc eliminarea unei molecule de hidracid, prin formarea unui derivat al benzenului cu o triplă legătură formală („*dehidrobenzen*", „*arin*" sau „*benzin*"), care adiționează apoi nucleofil o moleculă de apă (*mecanism eliminare-adiție*):



[5.73]

Un asemenea mecanism, în cazul halogenurilor de benzen substituite, se recunoaște după amestecul de izomeri care rezultă din reacție. Astfel, din reacția *p*-clortoluenului cu amidura de sodiu, în mediu de amoniac lichid, rezultă un amestec de *m*- și *p*-toluidină (62 : 38).

În general însă reacția de substituție aromatică nucleofilă, la compuși aromatici neactivați, poate să aibă loc atît după un mecanism care implică formarea arinelor, cît și după cel descris în [5.68]. În aceste cazuri apar izomeri în cantități mici sau deloc, cum se întîmplă de exemplu la topitura alcalină a acizilor α-sau β-naftalinsulfonici, care dau exclusiv α- sau, respectiv, β-naftol. Uneori, și cu cianurile metalice, acizii sulfonici aromatici dau nitrilii corespunzători, fără produși de transpoziție.

Atît hidroliza clorbenzenului, cît și topitura alcalină a acizilor sulfonici aromatici, sînt procedee tehnice de bază pentru obținerea fenolilor. Astfel se obține fenol (utilizare, vezi la D.5.1.7.4., D.5.1.7.6., tabelul 4.29, tabelul 4.92), rezorcină (din acidul *m*-benzendisulfonic), *m*-aminofenol (din acidul *m*-aminobenzensulfonic; utilizare, vezi la D.5.1.7.6.), β- și α-naftol derivați (din acizii sulfonici corespunzători; vezi D.5.1.4. și tabelul 8.34), 2,4,5-triclorfenol și pentaclorfenol (din 1, 2, 4, 5-tetraclorbenzen și hexaclorbenzen; vezi și D.5.1.5.).

O serie de hidroxizi și aminoderivați ai antrachinonei se prepară din clorantrachinonă și acid antrachinonsulfonic. Acești produși sînt preparați pentru industria coloranților.

5.3. Bibliografie

Generalităţi despre substituţia aromatică

Stok, L. M. şi Brown, H. C., în : „Advances physic. org. Chem.", vol. 1 (1962), 35—154.
Pearson, D. E. şi Bouehler, C. A., *Synthesis*, **1971**, 455.

Substituţie la un heteroatom

Thomas, K. şi Jerchel, D., *Angew. Chem.*, **70** (1958), 719.
Katritzky, A. R. şi Johnson, C. D., *Angew. Chem.*, **79** (1967), 629—656.
Goldfarb, Ja. L., Vol'kenstejn, Ju B. şi Belenkij, L. S., *Angew. Chem.*, **80** (1968), 547—557.
Aksel'rod, Z. S. şi Berezovskij, V. M., *Usp. Chimii*, **39** (1970), 1337—68.

Nitrare

Seidenfaden, W. şi Pawellek, D., în : Houben-Weyl, vol. X/1 (1971), 479—818.
Titov, A. Ja., *Usp. Chimii*, **27** (1958), 845—890.

Sulfonare

Muth, F., în : Houben-Weyl, vol. IX (1955), 429—535.
Suter, C. M. şi Weston, A. W., *Org. Reactions*, **3** (1946), 141—197.

Clorsulfonare

Muth, F., în : Houben-Weyl, vol. IX (1955), 572—579.

Clorurare: bromurare; iodurare

Stroh, R., în : Houben-Weyl, vol. V/3 (1962), 651—725.
Roedig, A., în : Houben-Weyl, vol. V/4 (1960), 233—331, 557—594.

Alchilare Friedel-Crafts

Asinger, F. şi Vogel, H. H., în : Houben-Weyl, vol. V/la (1970), 501—539.
Price, C. C., *Org. Reactions*, **3** (1946), 1—82.

Acilare Friedel—Crafts

Schellhammer, C. W., în : Houben,-Weyl, vol. VII/2a (1973,) 15—378.
Gore, P. H., *Chem. Reviews*, **55** (1955), 229—281.
Berliner, E., *Org. Reactions*, **5** (1949), 229—289.

Sinteze Fries

Henecka, H., în : Houben-Weyl, vol. VII/2a (1973), 379—389.
Blatt, A. H., *Org. Reactions*, **1** (1942), 342—369.

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Sinteze Gattermann-Koch

MACINSKAJA, I. V., *Reakcii Melody Issledovanija org. Soedinenij*, **7** (1958), 277—306.
BAYER, O., în : HOUBEN-WEYL, vol. VII/1 (1954), 16—20.
CROUNSE, N. N., *Org. Reactions*, **5** (1949), 290—300.

Sinteza Gattermann

MACINSKAJA, I. V., *Reackcii Melody Issledovanija org. Soedinenij*, **7** (1958), 307—365.
TRUCE, W. E., *Org. Reactions*, **9** (1957), 37—72.
BAYER, O., în : HOUBEN-WEYL, vol. VII/1 (1954), 20—29.

Sinteze Hoesch

SCHELLHAMMER, C. W., în : HOUBEN-WEYL, vol. VII/2a (1973), 389—421.
SPOERRI, P. E. și DUBOIS, A. S., *Org. Reactions*, **5** (1949), 387—412.

Sinteze Vilsmeier

MINKIN, V. JA. și DOROTEENKO, G. N., *Usp. Chimii*, **29** (1960), 1301—1335.
BAYER, O., în : HOUBEN-WEYL, vol. VII/1 (1954), 29—36.
VILSMEIER, A., *Chem. Ztg.*, **75** (1951), 133—135.

Clormetilare (reacția Blanc)

FUSON, R. C. și MCKEEVER, C. H., *Org. Reactions*, **1** (1942), 63—90.
STROH, R., în : HOUBEN-WEYL, vol. V/3 (1962), 1001—1007.

Carboxilare

HENECKA, H. și OTT, E., în : HOUBEN-WEYL, vol. VIII (1952), 372—384.
LINDSEY, A. S. și JESKEY, H., *Chem. Reviews*, **57** (1957), 583—620.

Substituție aromatică nucleofilă

SAUER, J. și HUISGEN, R., *Angew. Chem.*, **72** (1960), 294—315.
BUNNETT, J. F. și ZAHLER, R. E., *Chem. Reviews*, **49** (1951), 273—412.
HEANEY, H., *Chem. Reviews*, **62** (1962), 81.
HUISGEN, R. și SAUER, J., *Angew. Chem.*, **72** (1960), 91—108.
WITTIG, G., *Angew. Chem.*, **77** (1965), 752.
KAUFFMANN, Th., *Angew. Chem.*, **77** (1965), 557.
HOFFMANN, R. W., „Dehydrobenzene and Cycloalkynes. Organic Chemistry", vol. 11, Verlag Chemie G. m.b.H., Weinheim/Bergstr. ; Academic Press, New York/London, 1967.

Aminarea bazelor heterociclice cu amide alcaline

MOLLER, F., în : HOUBEN-WEYL, vol. XI/1 (1957), 9—17.
LEFFLER, M. T., *Org. Reactions*, **1** (1942), 91—104.

BCU CENTRALA UNIVERSITY LIBRARY

6. Oxidarea şi dehidrogenarea

6.1. Legităţi generale

Prin oxidare se înţelege cedarea electronilor de către reactant, de exemplu:

$$Fe^{2\oplus} \rightarrow Fe^{3\oplus} + e \qquad [6.1]$$

Oxidanţii sînt substanţe cu afinitate mare faţă de electroni (electrofilie). Un compus se oxidează cu atît mai uşor, cu cît tendinţa de a ceda electroni este mai mare (nucleofilie). Deci substanţele cu caracter puternic electrofil sînt oxidanţi, iar cele nucleofile sînt capabile să fie oxidate.

Conform acestei definiţii, în categoria oxidanţilor vor intra următorii reactanţi puternic electrofili: acid azotic, oxigen şi combinaţiile lui (apă oxigenată, peroxizii metalelor, peracizi organici şi anorganici), sulf, bioxid de seleniu, clor, brom, acizi hipohalogenoşi, acid cloric, acid periodic, combinaţii cu metale în stare de oxidare superioară (compuşi ai Fe (III), bioxid de mangan, permanganat de potasiu, acid cromic, anhidridă cromică, bioxid de plumb, tetraacetat de plumb etc.).

Capacitatea combinaţiilor de a se oxida creşte cu nucleofilia lor şi se poate stabili următoarea ordine:

$$R-H < R-OH < R-NH_2$$

$$-CH_3 < \diagup\!\diagdown CH_2 < -\underset{|}{CH} \qquad [6.2]$$

$$-\underset{|}{\overset{|}{C}}-\underset{|}{\overset{|}{C}}- < -C\equiv C- < \diagup\!\diagdown C=C\diagdown\!\diagup$$

Aşadar, oxidabilitatea unei combinaţii organice depinde de numărul atomilor de hidrogen „disponibili", iar oxidarea are loc sau cu cedare de hidrogen sau prin acceptare de oxigen. Astfel, de exemplu, toluenul se oxidează la benzaldehidă, iar aceasta, mai departe, la acid benzoic:

$$Ar-CH_3 \rightarrow Ar-CH_2OH \rightarrow Ar-\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{H}{C}} \rightarrow Ar-\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{OH}{C}} \qquad [6.3]$$

Din aceleaşi motive, acidul formic (ca toate aldehidele), contrar altor acizi organici, se poate oxida:

$$H-\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{OH}{C}} \rightarrow HO-\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{OH}{C}} \rightarrow CO_2 + H_2O \qquad [6.4]$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Alcoolii terțiari, în schimb, nu sînt deloc oxidabili, doar în condițiile în care molecula se descompune.

Nu este încă prea clar dacă oxidarea (cedarea a 2 electroni) are loc în două trepte, „monoelectronic" (deci radicalic), sau într-o singură treaptă, „bielectronic" (adică ionic). Mecanismul de oxidare a fost clarificat, oarecum, în cazul reacției dintre hidrocarburi și oxigen molecular, în prezența sărurilor metalelor grele, dovedindu-se a fi un mecanism radicalic (vezi mai jos).

Un caz special al oxidării îl constituie *dehidrogenarea*, care se definește prin cedarea de hidrogen (mai exact, cedare de 2 protoni și 2 electroni).

În celulele vii, printr-o serie de procese enzimatice redox, cuplate între ele, se realizează transferul hidrogenului de la substrat la oxigen molecular. Citiți în acest context, din cărțile de specialitate, despre procesele de hidrogenare-dehidrogenare de importanță biologică și influența exercitată de unele substanțe, ca amida acidului nicotinic (cozimaza), lactoflavina (în fermentul galben de oxidare) și citocromul, asupra acestor reacții!

6.2. Oxidarea grupelor metil și metilen

$$-CH_3 \longrightarrow -CH_2OH \longrightarrow -CHO \longrightarrow -COOH$$

$$\cdot\!\!>CH_2 \longrightarrow >CHOH \longrightarrow >CO \longrightarrow -COOH \text{ prin ruperea legăturii C—C}$$

[6.5]

Conform seriei arătate la [6.2], combinațiile neramificate cu atomi de carbon saturați sînt cel mai greu de oxidat. Oxidanții obișnuiți, ca permanganat de potasiu, nu atacă hidrocarburile liniare la temperatura camerei sau la temperaturi puțin mai mari. Reacția se declanșează abia în condiții de reacție mai drastice, ca, de exemplu, cu amestec sulfocromic la fierbere.

Mecanismul acestor reacții este, probabil, radicalic, ca în cazul oxidării hidrocarburilor cu oxigen molecular, în prezența compușilor metalelor grele (săruri de mangan și cobalt, pentaoxid de vanadiu). În principiu, este vorba de un mecanism de autooxidare, formulat deja la D.1.8., cu deosebirea că, cationul metalic redus în timpul reacției produce descompunerea hidroperoxidului rezultat, formînd un alcoxiradical, care în final se transformă într-un hidroxiderivat:

$$R{-}O{-}O{-}H + Me^{2\oplus} \longrightarrow R{-}\underline{\underline{O}}\cdot + \overset{\ominus}{\underline{\underline{O}}}H + Me^{3\oplus}$$

$$R{-}\underline{\underline{O}}\cdot + RH \longrightarrow R{-}OH + R\cdot \qquad [6.6]$$

$$R\cdot + \cdot\underline{\underline{O}}{-}\underline{\underline{O}}\cdot \longrightarrow R{-}O{-}O\cdot$$

$$R{-}O{-}O\cdot + RH \longrightarrow R\cdot + R{-}O{-}O{-}H \text{ etc.}$$

Apar și o serie de produși prin reacții secundare, total necontrolabile și puțin previzibile, ca cetone, acizi și alți compuși al căror număr și varietate crește prin ruperea legăturilor C—C (vezi D.6.5.) și prin transpoziții (vezi D.9.). De aceea, oxidarea directă a hidrocarburilor saturate nu este o metodă preparativă utilizabilă pentru obținerea unor anumiți produși de oxidare.

În industrie se folosește totuși procedeul, amestecul de produși de reacție fiind prelucrat ulterior. Astfel, prin oxidarea butanului cu oxigen molecular în prezența acetatului de cobalt (catalizator), la 165°C, sub presiune, se obține metil-etilcetonă, acid acetic și metil- și etilacetat, într-o proporție aproximativă de 1 : 15 : 3. Ciclohexanul, în aceleași condiții, furnizează un amestec de ciclohexanol și ciclohexanonă (vezi tabelul 4.92).

Tendința unei grupe alchil de a se oxida este considerabil mărită, dacă ea se leagă de o legătură dublă, de exemplu grupă carbonilică, sau de un nucleu aromatic (vezi și D.1.6.). În această situație, reacția de oxidare este mult mai selectivă, apar foarte puțini produși secundari. Treapta finală a unui asemenea proces este acidul corespunzător, dar în anumite condiții de reacție, procesul se poate opri la faza de aldehidă și în unele cazuri chiar la alcool.

Trebuie avut în vedere însă faptul că grupa metilică sau metilenică legată de un carbon angajat într-o legătură dublă (activată prin aceasta) nu poate să fie folosită întotdeauna pentru obținerea produșilor carbonilici nesaturați, pentru că legătura C = C, în prezența oxidanților acizi și a permanganatului, este mai repede atacată decît grupa alchilică (prin hidroxilare și ruperea legăturii C—C, vezi și D.4.1.6. și D.6.5.1). Pentru a realiza o oxidare selectivă trebuie folosit oxigen molecular și bioxid de seleniu (vezi D.6.2.3.). Printr-un procedeu asemănător, se obține pe scară industrială acroleină din propenă, folosind oxigen molecular și catalizator, oxid de cupru. Reacția are loc în fază gazoasă la 350—400°C. Acroleina obținută se prelucrează mai departe la alcool alilic și glicerină (vezi D. 4.1.6.).

Se folosește pe scară largă oxidarea catalitică a hidrocarburilor cu aer, în prezența amoniacului. Astfel se obține din metan, acid cianhidric (procedeul Andrussow), din toluen și omologi benzonitrili și derivații acestora, iar din propilenă acrilonitril. Ultima reacție are o importanță deosebită, fiind cel mai rentabil procedeu de obținere a acrilonitrilului, substanță de bază în industria chimică (tabelul 6.7.).

Tabelul 6.7

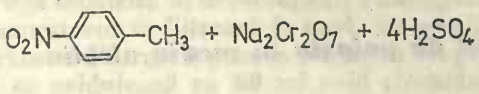
Nitrili obținuți pe scară industrială prin amonoxidare (oxidare cu aer în prezența amoniacului)

Produs final	Substanța inițială	Utilizare
Acid cianhidric	Metan	→ la sinteze (vezi D.5.1.7.2., D.7.2.1.) antidăunători
Acrilonitril	Propenă	→ poliacrilonitril (vezi tab. 3.31)
Benzonitril	Toluen	agent de înmuiere pentru PAN
Ftalonitril	*o*-Xilen	→ ftalocianine
Metacrilonitril	*i*-Butenă	ca ester metacrilic (vezi tab. 3.31)

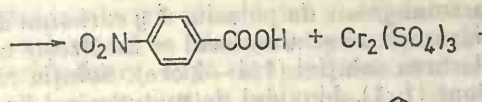
6.2.1 Oxidarea combinațiilor aromatice alchilate la acizi carboxilici aromatici

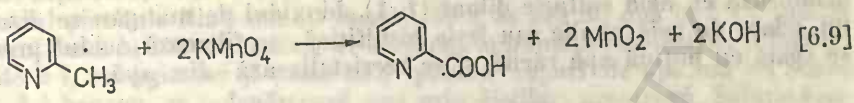
În laboratoare se folosește și astăzi încă procedeul de obținere a acizilor carboxilici aromatici prin oxidarea hidrocarburilor aromatice cu oxidanți clasici, ca acid cromic (în acid acetic glacial sau acid sulfuric), bicromat-

-acid sulfuric, permanganat (de obicei alcalin) sau acid azotic, de exemplu:



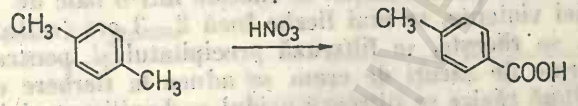
[6.8]





[6.9]

Cu acid azotic diluat (1 volum acid concentrat la 2—3 volume apă) se reușește oxidarea unei singure grupe metil, în cazul compușilor polimetilați, de exemplu:



[6.10]

În reacțiile de oxidare cu acid azotic nu se poate evita formarea, într-o oarecare măsură, a nitroderivaților.

Catenele saturate ramificate, neramificate sau nesaturate ale hidrocarburilor aromatice, în urma oxidării cu oxidanții mai sus amintiți, se degradează pînă la grupa carboxilică legată direct de nucleul aromatic. Catenele laterale care conțin atomi de carbon terțiari sînt mai ușor degradate (de exemplu, grupa izopropilică), decît lanțurile drepte, neramificate, în timp ce grupele de butil terțiar (conțin atomi de carbon cuaternar) se degradează mult mai greu (de ce?)

Compușii aromatici dialchilați, prin oxidare puternică, se transformă în acizi aromatici dicarboxilici, de exemplu, de la *p*-xilen, respectiv *p*-dietilbenzen se obține acid tereftalic, de la tetralină, acid ftalic. În aceste procese, grupele hidroxil și amino trebuie să fie protejate (de ce? cum?). Substituenții în poziția *orto* îngreuiază, în general, procesul de oxidare.

În chimia analitică, reacțiile de oxidare sînt întrebuințate la identificarea hidrocarburilor aromatice alchilate, prin identificarea poziției grupei alchilice în nucleul aromatic. De obicei se folosește în acest scop oxidarea cu acid cromic în acid sulfuric sau permanganat în soluție alcalină.

În scopuri analitice se preferă totuși oxidarea cu permanganat, întrucît purificarea acidului obținut este mai dificilă dacă se lucrează cu acid cromic, fiind vorba de cantități mici de substanță. Combinațiile sensibile la mediu alcalin necesită pentru oxidare mediu acid (de exemplu, nitroderivații aromatici alchilați). *o*-Xilenul se oxidează simplu la acid ftalic, doar în prezența permanganatului.

Oxidarea compușilor aromatici alchilați la acizii carboxilici corespunzători (mod general de lucru pentru analiza calitativă)

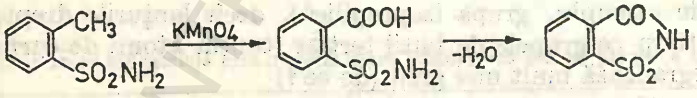
A. oxidare cu permanganat de potasiu în mediu alcalin

Unei soluții formate din 3 g permanganat de potasiu, 1 g carbonat de sodiu și 75 ml apă i se adaugă 1 g hidrocarbură și amestecul se încălzește cu refrigerent cu reflux, pînă la decolorarea soluției (1/4—4 ore). Soluția răcită se acidulează cu acid sulfurie diluat (1 :1), bioxidul de mangan se dizolvă cu un adaos de acid oxalic sau leșie bisulfitică, se filtrează acidul precipitat, se spală cu puțină apă răcită și se recristalizează din apă.

B. oxidare cu bicromat de sodiu în soluție slab acidă (acid sulfuric)

1,5 g hidrocarbură se adaugă, sub agitare, unei soluții formate din 6 g bicromat de sodiu și 20 ml acid sulfurie 50%. Se încălzește ușor (refrigerent cu reflux !), iar la declanșarea reacției se răcește într-o baie de apă. După terminarea reacției violente, se mai fierbe încă 2—3 ore (reflux !), se toarnă în 30 ml apă, se răcește, se filtrează precipitatul și pentru îndepărtarea eventualelor urme de săruri de crom se aduce la fierbere cu 15 ml acid sulfurie 5%. După răcire se filtrează acidul carboxilic precipitat, se dizolvă în 15 ml soluție de hidroxid de sodiu și se filtrează. Filtratul se toarnă peste 20 ml acid sulfurie 10%, se filtrează, se spală cu apă răcită și se cristalizează din apă.

Prepararea zaharinei din o-toluensulfonamidă



[6.11]

Se procedează ca în varianta A (vezi mai sus) : la o cantitate de 0,1 mol sulfonamidă se folosește 0,2 mol permanganat de potasiu și se obține zaharina după acidularea soluției. Randament, 50% ; *p.t.* 228°C (apă).

Mod de lucru pentru oxidarea picolinelor la acizi piridinici[1]) *(tabelul 6.12)*

0,5 mol metilpiridină împreună cu 500 ml apă se introduc într-un balon cu trei gîturi, prevăzut cu agitator, refrigerent și termometru. Amestecul se încălzește la 70°C și sub agitare puternică se adaugă, în 10 porții, 1,3 mol permanganat de potasiu fin pulverizat, așteptînd să se decoloreze soluția

[1]) După BLACK, G., DEPP, E. și CORSON, B.B., *J. org. Chem.*, **14** (1949), 14.

după fiecare doză de permanganat. În timpul primelor 5 doze de permanganat, temperatura amestecului se menține la 70°C, după care se pune pe baie de apă încălzită la fierbere. După adăugarea întregii cantități de permanganat, amestecul se filtrează la cald, iar precipitatul se spală cu 4 × 100 ml apă fierbinte. Filtratele puse la un loc se evaporă în vid, pînă la cca 600 ml. Soluția se acidulează cu 60 ml acid clorhidric concentrat, aducînd soluția la punctul izoelectric al acidului piridinic respectiv, se încălzește pe baia de apă și se lasă să se răcească încet, apoi se lasă peste noapte în frigider, pentru cristalizare, după care se filtrează și se spală cu 50 ml apă rece.

Acidul picolinic fiind solubil în apă (90 g în 100 ml apă la 9°C), soluția se concentrează la 200 ml, înainte de a ajunge la punctul izoelectric, și într-un balon de 2 l, cu agitator și condensor pentru vapori de apă, cu un adaos de cca 1 l benzen, se îndepărtează apa prin distilare azeotropă. Soluția benzenică fierbinte se filtrează și se aduce la sec în vid, pe baie de apă. Benzenul recuperat din evaporare se adaugă la reziduul din balon și se fierbe timp de 2 ore, se aduce, din nou, la sec soluția, iar reziduul se va adăuga la prima cantitate de acid piridinic obținut.

Tabelul 6.12

Acizi piridinici obținuți din picoline

Produs final	Substanța inițială	*p.t.*	Punct izoelectric (*p*H)	Randament, %
Acid piridin-2-carboxilic (acid picolinic)	α-Picolină	138°C (etanol)	3,2	65
Acid piridin-3-carboxilic (acid nicotinic)	β-Picolină	235°C (apă)	3,4	74
Acid piridin-4-carboxilic (acid izonicotinic)	γ-Picolină	311°C (capilară închisă ; apă)	3,6	69

Pe scară industrială, acizii carboxilici aromatici se obțin din derivații metilbenzenici corespunzători. Agentul de oxidare poate să fie atît oxigenul din aer în prezența pentoxidului de vanadiu sau a sărurilor de cobalt, cît și acidul azotic.

Mod general de lucru pentru reacția de autooxidare a derivaților toluenului substituiți la nucleu, la acizii benzoici corespunzători[1] *(tabelul 6.13)*

Într-un balon de 500 ml cu trei gîturi [2]), prevăzut cu agitator (uns cu ulei de parafină foarte pur), tub de barbotare (fig. A.11a, fără dop de cauciuc) și condensor cu refrigerent ascendent, se introduc 0,5 mol toluen-derivat distilat, 70 ml clorbenzen și 0,3—0,5 g stearat de cobalt [3]). La oxidarea xilenului și mezitilenului se introduce 1 mol de substanță și se renunță la solventul clorbenzen. În amestecul adus la fierbere se barbotează oxigen (30 l/h),

[1]) După W. Pritzkow, lucrare nepublicată.
[2]) Șlifurile nu se ung, întrucît unsorile au efect inhibitor!
[3]) Vezi anexa cu reactivi.

trecut prin debitmetru, soluție de $KMnO_4$ și turn de uscare cu KOH (vezi fig. A.9). Temperatura băii de încălzire se reglează în așa fel încît să existe un mic reflux. În timpul reacției, temperatura trebuie mărită puțin.

Reacția de oxidare se declanșează cel tîrziu după 2 ore[1]); în total reacția durează 6—10 ore. După separarea a cca 5 ml apă, reacția se poate opri și produșii de reacție sînt xiloli. Oxidarea se poate duce mai departe; în final, nemai condensînd apă, reacția s-a terminat. Dacă în timpul reacției apar produși cristalizați care împiedică barbotarea, aceștia se îndepărtează prin filtrare, iar cu filtratul se continuă reacția.

După terminarea reacției, amestecul se lasă în repaus, în frigider, peste noapte, apoi se filtrează și se recristalizează, iar filtratul se distilă fracționat pe coloană. Randamentul raportat la toluen-derivatul inițial este de cca 50%, putînd fi mărit prin recristalizarea din toluen a reziduului solid.

Tabelul 6.13

Obținerea acizilor benzoici substituiți din reacții de oxidare

Produs final	Substanța inițială	*p.t.*
Acid *o*-toluic	*o*-Xilen	105°C (apă)
Acid *m*-toluic	*m*-Xilen	111°C (apă)
Acid *p*-toluic	*p*-Xilen	180°C (etanol diluat)
Acid 3,5-dimetilbenzoic	Mesitilen	170°C (sublimează; etanol)
Acid *p*-clorbenzoic	*p*-Clortoluen	240°C (propanol)
Ester monometilic al acidului tereftalic	Ester metilic al acidului *p*-toluic	230°C (sublimează; apă)

În tabelul 6.14 sînt prezentați acizii obținuți pe scară industrială din oxidarea derivaților alchilaromatici, împreună cu domeniul lor de utilizare. În condiții asemănătoare se obțin, în fază lichidă, arilalchilacetonele, prin oxidare cu aer a alchilderivaților benzenului în prezența catalizatorilor (săruri de mangan sau de crom), de exemplu acetofenonă din etilbenzen.

Tabelul 6.14

Utilizarea unor acizi carboxilici obținuți prin oxidarea hidrocarburilor aromatice metilate

Acizi	Utilizare
Acid benzoic	substanțe conservante → ester (substanțe insectifuge, parfumuri)
Acid ftalic (anhidridă) (vezi D.6.5.1.)	→ esteri etilici, butilici, octilici (plastifiant) → rășini poliesterice (rășini alchidice) → antrachinonă (→ coloranți)
Acid izoftalic	→ rășini alchidice → plastifiant
Acid tereftalic	→ ester glicolic al acidului politereftalic (fibre sintetice : terilen, trevira, diolen, dacron)
Acid *p*-nitrobenzoic	→ acid *p*-aminobenzoic → medicamente (procaină (novocaină); anestezice)
Acid nicotinic Acid izonicotinic	→ amida acidului nicotinic (vitamină) → hidrazida acidului izonicotinic (Rimifon, tuberculostatic)

[1]) Pentru inițierea reacției se poate adăuga, 0,1 g azo-bis-izobutironitril.

În fază lichidă se poate oxida și o a doua grupă metilică legată la nucleul benzenic. Exemple în acest sens sînt cuprinse în: *Prepararea acizilor dicarboxilici ai benzo-derivaților substituiți*, din tolueni și xileni, prin autooxidare în prezența acetatului de cobalt și acid acetic/HBr: HAY, A. S. și BLANCHARD, H. S., *Canad. J. Chem.*, 43 (1965), 1306.

6.2.2. Oxidarea hidrocarburilor aromatice metilate la aldehide aromatice

Efectuarea acestor reacții de oxidare este legată de o serie de dificultăți, prin faptul că aldehida rezultată din oxidare este mai susceptibilă la oxidare decît grupa metil. Din această cauză, aldehidele rezultate din oxidare se îndepărtează continuu din amestec, prin transformarea lor în produși stabili în condițiile de reacție. Ca agent de oxidare se poate folosi acidul cromic în mediu de anhidridă acetică, aldehida rezultată fiind captată ca diacetat:

$$Ar{-}CH_3 \xrightarrow{CrO_3;(CH_3CO)_2O} Ar{-}CH(OCOCH_3)_2 \qquad [6.15]$$

Bioxidul de mangan sintetic în soluție de acid sulfuros, la o dozare corectă, oxidează alchilderivații aromatici numai pînă la aldehidă:

$$Ar{-}CH_3 + 2MnO_2 + 2H_2SO_4 \longrightarrow Ar{-}CHO + 2MnSO_4 + 3H_2O \qquad [6.16]$$

Procedeul este mai rar utilizat.

În cazul hidrocarburilor aromatice cu grupă metilică foarte activă, se poate folosi bioxidul de seleniu ca oxidant selectiv. Se folosește îndeosebi la oxidarea grupei metilice de la heterociclii substituiți, de exemplu, în reacțiile de obținere a aldehidelor de la 2-metil-benzotiazol, 2-picolină, metilchinolină și 2-metil-naftalină.

Reacțiile de clorurare a derivaților aromatici metilați la cloruri de benziliden, urmate de saponificare, pot constitui o cale pentru obținerea aldehidelor (vezi tabelul 1.21 și tabelul 2.43).

Prepararea aldehidei 2-naftoice [1]) (oxidare cu bioxid de seleniu)

Atenție! Din reacție pot rezulta cantități mici de hidrogen seleniat, substanță extrem de toxică. Se lucrează exclusiv sub nișă!

Într-un balon de 500 ml cu trei gîturi, prevăzut cu agitator și refrigerent cu aer, se dizolvă, la încălzire, 0,2 mol 2-metil-naftalină în 80 g naftalină și la temperatura de 220°C, sub agitare, se introduce, în porțiuni mici, 0,2 mol

[1]) SULTANOV, A. S., RODIONOV, V. M. și SEMJAKIN, M. M., *Z. obsc. Chimii*, 16 (1946), 2073.

bioxid de seleniu sublimat [1]) (cca 35 minute timp de introducere). După răcire, amestecul se diluează cu 250 ml eter, se filtrează, iar seleniul rămas se extrage (prin spălare) cu eter. Soluția eterică se amestecă timp de 3 ore cu 150 ml soluție saturată de leșie bisulfitică proaspăt preparată. După precipitarea derivatului bisulfitic, se decantează lichidul, reziduul se extrage de două ori cu eter, se decantează și în final se filtrează și se usucă la aer. Compușii bisulfitici se amestecă la cald cu 200 ml soluție concentrată de carbonat de sodiu, se diluează apoi cu apă rece și se filtrează aldehida cristalizată. (Adesea, poate să precipite ca un ulei care se întărește treptat.) Purificarea se face prin distilare cu antrenare de vapori de apă. *p.t.* 60°C; randament, 50%.

Seleniul recuperat se transformă din nou în bioxid [1]).

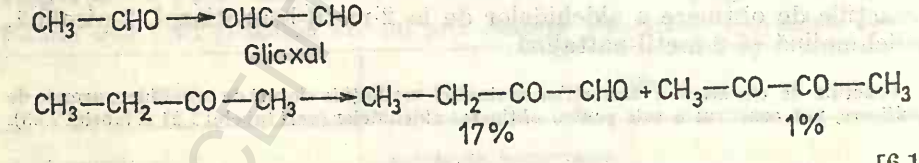
4-*chinolin-aldehida* se prepară asemănător din lepidină : McDONALD, S. F., *J. Amer. chem. Soc.*, **69** (1947), 1219.

Exemple de obținere a *aldehidelor aromatice* (*o*- și *p*-nitrobenzaldehida, *p*-brombenzaldehida, *p*-cianbenzaldehida), prin *oxidarea* derivaților aromatici metilați *cu anhidrida cromică*, în prezența anhidridei acetice, urmată de saponificarea diacetatului obținut, sînt descrise în : NISHIMURA, T., „Org. Syntheses", coll. vol. IV (1963), 713; TSANG, S. M., WOOD, E. H. și JOHNSON, J. R., „Org. Syntheses", coll. vol. III(1955), 641; LIEBERMAN, S. V. și CONNOR, R., „Org. Syntheses", coll. vol. II (1943), 441.

6.2.3. Oxidarea grupelor metil și metilen activate în combinații carbonilice

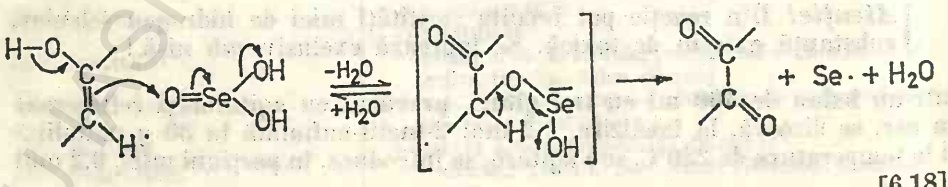
6.2.3.1. Oxidare cu bioxid de seleniu

Grupele metil și metilen, care sînt învecinate cu o grupă carbonilică, pot fi oxidate selectiv cu bioxid de seleniu la carbonil. Produșii de reacție vor fi α-dicetone, respectiv α-cetoaldehide, de exemplu :



[6.17]

Probabil, are loc oxidarea enolului de către acidul selenios punînd în libertate seleniu :



[6.18]

[1]) Vezi anexa cu reactivi.

Ca solvenți, în aceste reacții se folosesc xilenul, etanolul și dioxanul. Adesea, urmele de apă măresc randamentul reacției.

Despre prepararea combinațiilor α-dicarbonilice (prin izonitrozocetone) se va discuta la D.8.2.3.

Mod general de lucru pentru reacțiile de oxidare cu bioxid de seleniu a grupelor metil și metilen activate la cetone (tabelul 6.19)

Într-un balon de 500 ml cu trei gîturi, prevăzut cu agitator, refrigerent cu reflux (ascendent) și termometru, se introduc 0,25 mol substanță inițială, la care se adaugă, prin picurare, o soluție formată din 0,25 mol bioxid de seleniu [1]) sublimat, 180 ml dioxan și 12 ml apă. Dacă temperatura amestecului are tendința de a depăși 20°C, balonul se răcește cu apă. După aceasta, sub agitare continuă, amestecul se fierbe timp de 6 ore. Seleniul pus în libertate se filtrează la cald (nu la trompă !) și se spală cu dioxan. După îndepărtarea solventului, prin distilare în vid, reziduul se fracționează pe o coloană scurtă, tip Vigreux. Fracțiunea dintre 20 și 30°C se prinde separat și se redistilă (pe coloană).

Grupele metil activate prin resturi aromatice învecinate se pot oxida de asemenea la cetone de exemplu : *p*-nitro-etilbenzen — *p*-nitro-acetofenonă (inaccesibilă prin nitrare) ; tetralină →α-tetralonă ; fluoren → fluorenonă. Oxidantul și condițiile de reacție se aleg în funcție de stabilitatea produsului final.

Tabelul 6.19

Combinații α-dicarbonilice obținute prin oxidare cu bioxid de seleniu

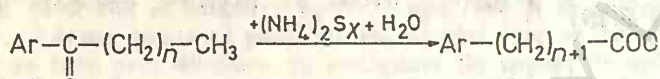
Produs final	Substanța inițială	Constante fizice	Randament, %	Observații
Fenilglioxal	Acetofenonă	$p.f._{25}$ 97°C	70	Monohidratul este mai stabil ; produsul se dizolvă în apă fierbinte ; la răcire cristalizează sub formă de cristale incolore ; *p.t.* 91°C
Ester dietilic al acidului mezoxalic	Ester malonic	$p.f._{12}$ 95—105°C	21	Prin lăsare la aer, după 2—3 zile se separă monohidratul solid ; se aspiră și se recristalizează din benzen ; *p.t.* 57°C
1-Fenil-propandionă-(1,2)	Propiofenonă	$p.f._{12}$ 103°C n_D^{20} 1,5334	35	
Ciclohexandionă-(1,2)	Ciclohexanonă	$p.f._{16}$ 78°C *p.t.* 34°C	25	

Despre obținerea fluorenonei din fluoren, vă puteți informa în : HUNTRESS, E. H., HERSHBERG, E. B. și CLIFF, I.S., *J. Amer. chem. Spoc.*, **53** (1931), 2720.

[1]) Vezi anexa cu reactivi.

6.2.3.2. Sinteza Willgerodt

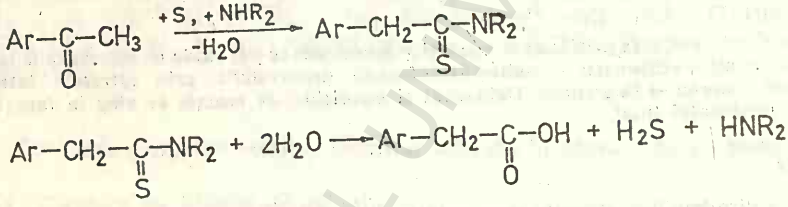
În aceste tipuri de reacţie, aril-alchilcetonele sînt oxidate cu o soluţie apoasă de polisulfură de amoniu (de regulă sub presiune) la acizi ω-aril-carboxilici, avînd acelaşi număr de atomi de carbon ca şi substanţa iniţială:



[6.20]

Are loc deci reducerea grupei carbonil de la cetonă la grupă metilen, iar grupa metil se oxidează la carboxil.

Se obţine mai întîi tioamida acidului (sau şi amida), care, printr-o reacţie de saponificare, pune în libertate acidul. Varianta Kindler a procesului aduce anumite îmbunătăţiri; în primul rînd, nu se lucrează sub presiune, iar în locul soluţiei de polisulfură se foloseşte sulf şi o amină secundară (de obicei, morfolină):



[6.21]

Metoda este importantă în special la prepararea acizilor aril-acetici din aril-metilcetone, substanţe inaccesibile prin sinteze Friedel-Crafts (vezi D.5.1.7.1.).

Mod general de lucru pentru sinteza Willgerodt-Kindler (tabelul 6.22)

Atenţie! **Se formează hidrogen sulfurat, se lucrează sub nişă!**

Într-un balon cu fund rotund, de 100 ml, se introduce un amestec format din 0,1 mol aril-alchilcetonă, 0,2 mol sulf şi 0,2 mol morfolină. Amestecul se încălzeşte la 135°C (temperatura băii) şi se menţine la această temperatură timp de 6 ore. După aceasta, la soluţia caldă se adaugă 40 ml alcool fierbinte şi prin frecarea peretelui vasului cu o baghetă de sticlă se declanşează cristalizarea tiomorfolidei. Soluţia se lasă în repaus peste noapte în frigider, apoi se filtrează la trompă şi se spală cu alcool rece.

Saponificarea: **la 0,1 mol tiomorfolidă se adaugă o soluţie formată din 30 g hidroxid de potasiu şi 140 ml alcool şi se încălzeşte amestecul, timp de 6 ore, cu reflux. În final, alcoolul se distilă, reziduul se reia cu apă, se filtrează şi se acidulează cu mult acid clorhidric (se degajă hidrogen sulfurat!). După răcire, se filtrează acidul pus în libertate. Dacă este solubil**

în apă sau este uleios, se extrage de trei ori cu cîte 100 ml eter, extractele se unesc, se usucă pe sulfat de magneziu și se îndepărtează solventul prin distilare. Recristalizarea se face din apă, eventual în prezență de cărbune activ.

Randamentul se poate mări prin extracția repetată a soluției mamă.

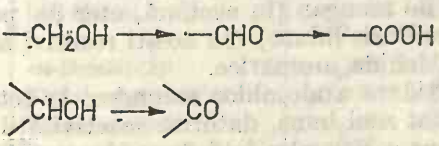
Tabelul 6.22

Acizi carboxilici cu substituenți aromatici, obținuți din aril-alchilcetone (sinteza Willgerodt-Kindler)

Acizi	Cetone	Temperatura de topire a morfolidei	Temperatura de topire a acidului	Randament, %	Observații
Acid *p*-toluilacetic	*p*-Metilacetofenonă	103°C (metanol)	92°C (apă)	50	
Acid 2,4-dimetilfenilacetic	2,4-Dimetilacetofenonă	83°C (metanol)	105°C (apă)	45	
Acid *p*-clorfenilacetic	*p*-Cloracetofenonă	[1])	104°C (apă)	25	Temperatura băii 160°C
Acid *p*-bromfenilacetic	*p*-Brom acetofenonă	[1])	115°C (apă)	25	Temperatura băii 160°C
Acid *p*-metoxifenilacetic	*p*-Metoxiacetofenonă	71°C (metanol)	85°C (apă)	50	
Acid homoveratric	Acetoveratronă	90°C (etanol)	96°C (anhidru) hidrat 68°C (apă)	50	
Acid hidrocinamic	Propiofenonă	[1])	47°C (ligroină sau apă)	45	Acidul brut se distilă ; $p.f._6$ 128°C
Acid α-naftilacetic	α-Naftilmetilcetonă	141°C (apă)	131°C (apă)	50	
Acid β-naftilacetic	β-Naftil metilcetonă	108°C (metanol)	140°C (apă)	60	

[1]) Tiomorfolida nu se izolează, se supune reacției de saponificare întregul amestec de reacție.

6.3. Oxidarea alcoolilor primari, secundari și a aldehidelor



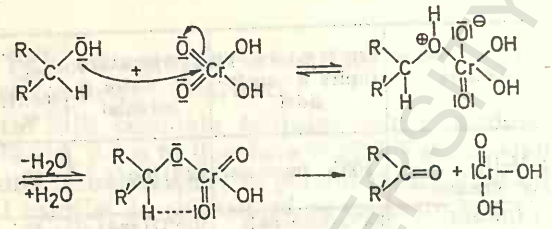
[6.23]

Alcoolii primari și secundari reacționează cu oxidanții amintiți la oxidarea grupelor metil și metilen, în condiții destul de blînde, în timp ce alcoolii terțiari se oxidează foarte greu și doar prin ruperea legăturilor C—C (vezi și D.6.1.).

6.3.1. Oxidarea alcoolilor primari şi secundari la aldehide şi cetone

Ca oxidanţi se folosesc, de obicei, acid cromic, amestec bicromat-acid sulfuric, acid azotic, bioxid de mangan şi bioxid de seleniu.

În reacţia de oxidare cu acid cromic, alcoolul se adiţionează nucleofil la acidul cromic şi ca urmare, prin eliminare de apă, se formează esterul acidului cromic[1]). În etapa următoare, probabil, prin formarea unei stări de tranziţie, hidrogenul din poziţia α a alcoolului se transferă la restul de cromat, iar metalul trece de la starea de valenţă 6 la 4 :



[6.24]

Atomul de crom tetravalent cu o nouă moleculă de alcool se reduce la forma Cr(III) şi rezultă următoarea reacţie globală :

$$3R_2CHOH + Na_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 \longrightarrow 3R_2CO + Cr_2(SO_4)_3 + Na_2SO_4 + 7H_2O \qquad [6.25]$$

Uşurinţa cu care se oxidează derivaţii 1-feniletanolului, substituiţi la nucleu, depinde de substituenţi. În acest sens se poate stabili următoarea serie a oxidabilităţii :

$$p\text{-}CH_3O > p\text{-}tert.\text{-}C_4H_9 > p\text{-}CH_3 > p\text{-}Cl > p\text{-}NO_2 \qquad [6.26]$$

Aldehida formată la oxidarea alcoolilor primari trebuie protejată, pentru a nu se oxida mai departe la acidul carboxilic respectiv. Aldehida se poate îndepărta continuu din amestecul de reacţie prin distilare, datorită temperturii de fierbere mai coborîte decît a alcoolului, totuşi în procedeele de oxidare cu bicromat nu se pot obţine randamente peste 60%. Trebuie remarcat, că în aceste condiţii de reacţie, legăturile duble C—C nu suferă transformări.

Aldehidele se pot obţine şi prin simpla încălzire a alcoolilor într-o soluţie apoasă de bicromat, dar randamente acceptabile dau numai alcoolii benzilici. Randamente superioare se obţin prin oxidarea alcoolilor primari cu cromat de terţ-butil (în eter de petrol, benzen sau tetraclorură de carbon) şi cu bioxid de mangan (în acetonă, eter de petrol, tetraclorură de carbon sau acid sulfuric diluat). Cu aceşti reactivi se pot prepara cu randament bun şi aldehide aromatice.

Reacţia de oxidare a alcoolilor secundari la cetone are loc mai uşor şi randamentele sînt mai bune, datorită reactivităţii mai mari şi datorită stabilităţii mai bune a cetonelor faţă de oxidanţi. Se aplică pe scară largă oxidarea alcoolilor secundari din seria terpenelor şi steroizilor, cu un complex format din acid cromic şi piridină sau cu anhidridă cromică în dimetil-

[1]) Această etapă este asemănătoare cu formarea esterilor la acizii carboxilici, vezi D.7.1.5.1

formamidă. Anhidrida cromică se poate folosi și în acetonă, în special cînd se cere oxidarea alcoolilor secundari cu legătură dublă, păstrînd caracterul nesaturat (în aceste condiții de reacție, legătura dublă nu este atacată).

Într-o metodă mai recentă, folosită la oxidarea alcoolilor cu impedimente sterice, reacția decurge în anhidridă acetică cu dimetilsulfoxid.

În exemplul care urmează, se lucrează într-un sistem cu două faze. Cetonele care s-au format din reacția de oxidare sînt extrase din amestecul de reacție cu ajutorul unui solvent organic și astfel sînt protejate de o eventuală oxidare la acizi.

Mod general de lucru pentru oxidarea alcoolilor secundari la cetone [1] *(tabelul 6.27)*

Într-un balon de 500 ml, cu trei gîturi, prevăzut cu agitator, pîlnie de picurare, termometru și refrigerent ascendent, se introduce o soluție formată din 0,2 mol alcool și 100 ml eter. Sub agitare continuă se adaugă, prin picurare (timp de 15 minute), o altă soluție formată din 0,067 mol bicromat de sodiu [2]), 15 ml acid sulfuric și 100 ml apă. Temperatura de reacție este în jur de 25°C. Se agită soluția încă 2 ore la această temperatură, apoi stratul de eter se separă, iar faza apoasă se extrage de două ori cu cîte 50 ml eter. Fazele organice unite se spală, mai întîi cu o soluție saturată de bicarbonat de sodiu, apoi cu apă și se usucă pe sulfat de magneziu sau de sodiu. După îndepărtarea eterului, produsul se fracționează pe o coloană Vigreux.

Metoda se aplică și la semimicrosinteză (agitator magnetic !). Se poate folosi la analiza alcoolilor secundari, prin transformarea acetonei formate într-un derivat convenabil.

Obținerea *nortriciclanonei* din nortriciclanol cu anhidridă cromică și acetonă vezi în: MEINWALD, I., CRANDALL, J. și HYMNES, W. E., *Org. Syntheses*, 45 (1965), 77.

Tabelul 6.27

Cetone obținute din alcooli secundari

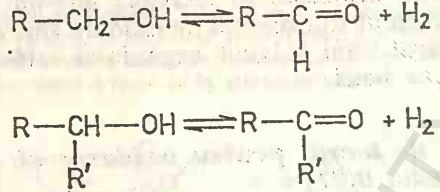
Produs final	Substanța inițială	Constante fizice	Randament, %
Ciclohexanonă	Ciclohexanol	*p.f.*155°C n_D^{20} 1,4503	65
2-Metil-ciclohexanonă	2-Metil-ciclohexanol	$p.f._{23}$65°C n_D^{20} 1,4490	62
(−)-Mentonă	(−)-Mentol	$p.f._4$ 67°C n_D^{20} 1,4536 $[\alpha]_D^{20}$ − 29,9°	70
cis-Decalonă-(2)	*cis*-Decalol-(2)[1]	$p.f._{10}$110°C n_D^{20} 1,4927	60
Etilizopropilcetonă	Etilizopropilcarbinol	*p.f.* 112°C n_D^{20} 1,3975	60
Propiofenonă	Etilfenilcarbinol	$p.f._{11}$ 93°C n_D^{20} 1,5270 *p.t.*21°C	65

[1]) Poate fi folosit amestecul de izomeri neprelucrat, rezultat din hidrogenare (vezi tabelul 4.90).

[1]) După BROWN, H. C. și GARG, C.P., *J. Amer. chem. Soc.*, 83 (1961), 2952.
[2]) Atenție la conținutul în apă de cristalizare !

6.3.2. Dehidrogenarea catalitică a alcoolilor primari și secundari la combinații carbonilice

Dehidrogenarea catalitică a alcoolilor primari și secundari este un procedeu industrial foarte important în fabricarea cetonelor și aldehidelor:



[6.28]

Catalizatorii cel mai des folosiți sînt: cupru metalic, argint, oxid mixt de cupru și crom și oxid de zinc.

La temperaturi mai ridicate, echilibrul [6.28] este deplasat mult spre dreapta. Prin înghețare, reacția inversă se poate minimiza.

Reacția de dehidrogenare este un proces endoterm, de aceea catalizatorul trebuie încălzit în timpul reacției. Căldura necesară pentru încălzirea catalizatorului se poate asigura prin arderea hidrogenului rezultat din reacție cu aerul introdus în amestec. În aceste condiții, la fluxuri mari este nevoie chiar de răcirea catalizatorului pentru a nu depăși temperatura optimă de 400—450°C.

Mod general de lucru pentru reacția de dehidrogenare catalitică a alcoolilor primari și secundari la aldehide și cetone (tabelul 6.29)

Construirea instalației (fig. 6.30)

Tubul de contact A (sticlă Supremax), avînd lungimea de 100 cm, diametrul 15—20 mm, în exterior înfășurat cu o rezistență electrică și prevăzut cu dispozitiv pentru măsurarea și reglarea temperaturii [1]). Tubul se umple dens cu catalizator de cupru și argint depus pe piatră ponce [2]) și se fixează pe un balon de 250 ml cu trei gîturi B, care se găsește într-o baie de metal prevăzută cu termoreglare. Biureta C servește la introducerea alcoolului. Aerul necesar se pompează cu o pompă de presiune și printr-un vas de omogenizare D (de obicei, un vas de sticlă mare sau balon) și debitmetru E (fig. A.8), se introduce în balonul B. Tubul de contact se leagă de un refrigerent descendent, care se termină într-un recipient de captare răcit (vezi fig. 3.27c). Amestecul de răcire este gheață cu sare. De la recipientul de captare gazele se conduc la nișă prin tubul de evacuare.

Efectuarea reacției de dehidrogenare

Temperatura băii se fixează cu 50°C peste temperatura de fierbere a alcoolului, iar temperatura tubului de reacție (contact) la 330—350 °C și se men-

[1]) Încălzirea și controlul temperaturii, vezi în fig. 3.27a. Dacă se lucrează fără regulator, poziția transformatorului trebuie modificată în timpul reacției, datorită caracterului ei exoterm.

[2]) Vezi anexa cu reactivi.

ține în tot timpul reacției. Debitul de aer se reglează în așa fel, ca prin instalație să se treacă 45—50 l aer pe oră. (Nu trebuie să existe un exces de oxigen.) În timp de 70 minute se adaugă din biureta C 1 mol de alcool. Dacă produsul este un lichid nemiscibil, se separă de amestecul de reacție și se distilă pe o coloană Vigreux — 50 cm; dacă însă formează fază omogenă, se distilă toată soluția. Fracțiile colectate se usucă pe sulfat de magneziu și se redistilă.

Randamentul se calculează din cantitatea de substanță luată în lucru.

După cca 10 folosiri, catalizatorul trebuie schimbat. Puritatea produșilor carbonilici obținuți este peste 90% volume. Controlul purității se poate face prin măsurarea indicelui de refracție. Se trasează curbele de etalonare pentru amestecurile alcool-cetonă și alcool-aldehidă și rezultatu măsurătorilor pe produs se compară cu aceste valori (vezi A.3.4.).

Tabelul 6.29

Dehidrogenarea alcoolilor

Produs final	n_D^{20}	*p.f.*	Alcool	*p.f.*	n_D^{20}	Randament, %
Acetonă	1,3591	56°C	Izopropanol	82°C	1,3776	60
Metiletilcetonă	1,3789	79°C	*sec*-Butanol	99°C	1,3978	50
Aldehidă propionică	1,3636	49°C	*n*-Propanol	97°C	1,3854	35
Aldehidă *n*-butirică	1,3843	75°C	*n*-Butanol	118°C	1,3990	45
Valeraldehidă	1,3947	104°C	Alcool *n*-amilic	138°C	1,4099	40
n-Hexaldehidă (aldehidă capronică)	1,4039	128°C	*n*-Hexanol	156°C	1,4179	45

Dehidrogenarea alcoolilor este larg folosită în procese industriale pentru obținerea aldehidelor și cetonelor (tab. 6.31).

Aldehida acetică se obține industrial prin dehidrogenarea etanolului, cînd acesta se poate obține avantajos (economic) din etilenă sau prin fermentație.

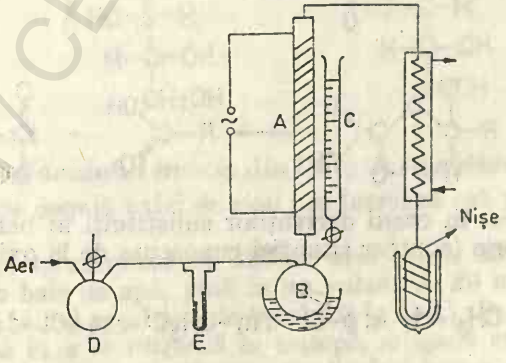


Fig. 6.30. Aparat pentru dehidrogenare

Tabelul 6.31

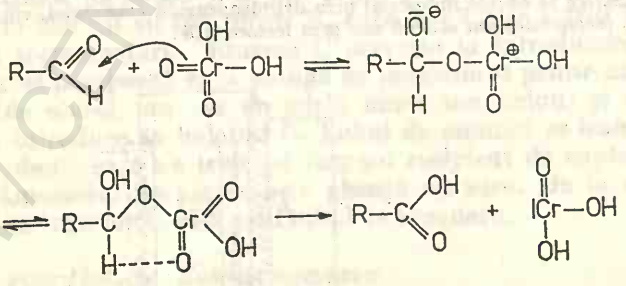
Produşi de dehidrogenare obţinuţi din alcooli şi domeniul lor de utilizare

Produs final	Substanţa iniţială	Utilizare
Formaldehidă	Metanol	→ Materiale plastice (cu fenoli, răşini, melamină) → Hexametilentetramină → Pentaeritrită → Butindiol — Butadienă (vezi tab. 4.18)
Acetaldehidă *n*-Butiraldehidă	Etanol *n*-Butanol	→ 2-etil-hexanol — dioctilftalat (vezi tabelul 6.14) → Acid butiric
Acetonă	Izopropanol (vezi tabelul 4.18)	Solvent → Cetenă → Anhidridă acetică → Acetoncianhidrină (vezi tab. 3.31) → Dian (vezi D.5.1.7.5.)
Metiletilcetonă (vezi şi D.6.2.)	*sec*-Butanol	Solvent
Ciclohexanonă (vezi şi D.6.2.)	Ciclohexanol (vezi tabelul 4.92)	→ Ciclohexanonoximă — Caprolactamă → Dederon, perlon → Acid adipic → nylon (vezi D.7.1.5.2.)

6.3.3. Oxidarea alcoolilor primari şi a aldehidelor la acizi

Oxidanţii folosiţi în transformarea alcoolilor primari în aldehide pot servi şi la obţinerea acizilor din alcooli (se trece peste faza de aldehidă) şi aldehide.

În reacţia de oxidare a aldehidelor cu acid cromic, analog cu reacţiile alcoolilor (vezi [6.24]), are loc, probabil, formarea esterului cromic (intermediar) din forma hidratată a aldehidei, urmată de transferul atomului de hidrogen la acidul cromic:



[6.32]

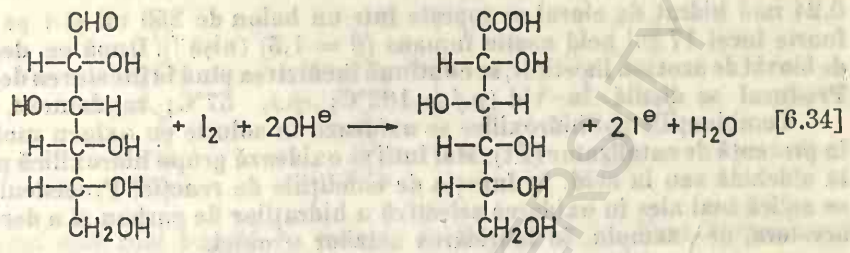
Viteza de oxidare, în cazul derivaţilor substituiţi ai benzaldehidei, creşte în următoarea serie (contrar situaţiei cunoscute de la oxidarea alcoolilor):

$$p\text{-}CH_3O < p\text{-}CH_3 < H < p\text{-}Cl < m\text{-}CH_3O < m\text{-}Cl < m\text{-}NO_2 < p\text{-}NO_2$$

[6.33]

În mediu acid, o parte din aldehida formată în urma reacţiei de oxidare a alcoolilor primari se transformă în acetal (vezi D.7.1.2.), iar acidul se esterifică şi scade randamentul reacţiei în acid. Din această cauză, oxidarea alcoolilor primari se face, de obicei, cu permanganat şi în mediu bazic.

Grupa carbonil se oxidează mai uşor decît grupa hidroxil şi astfel, în condiţii relativ blînde, grupa carbonil de la aldoze se oxidează uşor şi selectiv la acidul respectiv, de exemplu, în mediu alcalin, iodul transformă D-glucoza în acid gluconic :

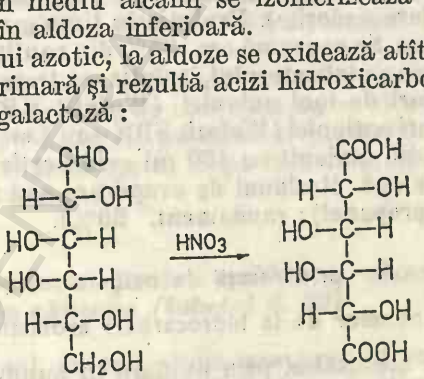


[6.34]

Această reacţie se foloseşte la dozarea iodometrică a zaharurilor.

Ionul de argint monovalent (în soluţie amoniacală : reactiv Tollens) şi ionul de cupru bivalent (complex tartric : soluţie Fehling), în mediu alcalin, oxidează selectiv grupa aldehidică la acid, ionii reducîndu-se la metalul respectiv în cazul argintului şi la oxid de cupru (I) în cazul cuprului. Soluţia Fehling şi soluţia amoniacală de azotat de argint sînt folosite pentru identificarea aldehidelor, întrucît cu cetone şi alcooli nu reacţionează. Trebuie însă reţinut, că la fel ca aldozele, cetozele reduc soluţia Fehling datorită faptului că în mediu alcalin se izomerizează uşor în aldoze şi parţial se transformă în aldoza inferioară.

În prezenţa acidului azotic, la aldoze se oxidează atît grupa aldehidică, cît şi grupa alcoolică primară şi rezultă acizi hidroxicarboxilici, de exemplu acidul mucic din D-galactoză :



[6.35]

Prepararea acidului mucic din lactoză (oxidare cu acid azotic)

Atenţie! **Se degajă oxizi de azot ; se lucrează sub nişă !**

0,03 mol lactoză se amestecă cu 125 ml acid azotic 25% ($d = 1{,}15$) şi se concentrează pe baie de apă, pînă la un volum de 20 ml, apoi se diluează cu 30 ml apă. (Acidul rezultat este insolubil în apă.) Se lasă în repaus mai multe zile, după care se filtrează la trompă, se spală cu apă rece. Randament : 30—40%. Pentru purificare, se dizolvă într-o soluţie de hidroxid

alcalin, luînd cantităţile echivalente, şi se reprecipită cu acid (cantitate calculată). *p.t.* 213°C (se descompune).

Prepararea acidului tricloracetic din cloral (oxidare cu acid azotic)

Atenţie! Acidul tricloracetic este foarte iritant; se lucrează cu mănuşi de protecţie!

0,24 mol hidrat de cloral se topeşte într-un balon de 250 ml şi i se adaugă foarte încet 17 ml acid azotic fumans ($d = 1{,}5$) (nişă!). După ce degajarea de bioxid de azot s-a încetinit, se continuă încălzirea pînă la încetarea degajării. Produsul se distilă în vid ($p.f._{20}$ 102°C; *p.t.* 57°C; randament, 55%).

Combinaţiile polihidroxilice se oxidează în soluţie cu oxigen molecular, în prezenţă de catalizator (Pt). Mai întîi se oxidează grupa hidroxilică primară la aldehidă sau la acid, în funcţie de condiţiile de reacţie. Procedeul acesta se aplică mai ales în oxidarea selectivă a hidraţilor de carbon şi a derivaţilor acestora, de exemplu, în fabricarea acizilor uronici.

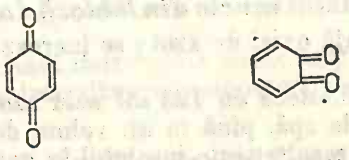
Prepararea acidului timetilolacetic din pentaeritrită [1]

Într-un balon cu trei gîturi se introduc 7,5 g pentaeritrită şi 400 ml apă. În această soluţie se introduc 5 g platină depusă pe cărbune activ [2] şi cu cca 10 ml soluţie de bicarbonat de sodiu *p*H-ul soluţiei se aduce la valoarea 6,2—6,5. Încălzind soluţia la 35°C şi agitînd puternic, se barbotează oxigen timp de 8 ore (cca 5 bule/sec). În acest timp *p*H-ul soluţiei se menţine între 6 şi 7 dacă se depăşesc aceste limite de *p*H sau creşte temperatura, apar reacţii secundare nedorite). Evoluţia în timp a reacţiei se poate urmări din consumul de bază. Se consumă cca 65% din cantitatea teoretică de bicarbonat. După filtrarea catalizatorului, soluţia se trece mai întîi printr-o coloană cu schimbători de ioni anionici (Wofatit KPS sau Lewatit S 100), apoi prin schimbători cationici (Wofatit SBK sau Lewatit MN, forma —OH). Acidul se eluează din anionit cu 150 ml acid acetic 30% şi se evaporă în vacuum, pe baie de apă. Reziduul de evaporare se cristalizează prin răcire (*p. t.* 210—213°C (propanol); randament, 50%).

6.4. Obţinerea chinonelor prin reacţii de oxidare

6.4.1. Obţinerea chinonelor de la hidrocarburi aromatice nesubstituite

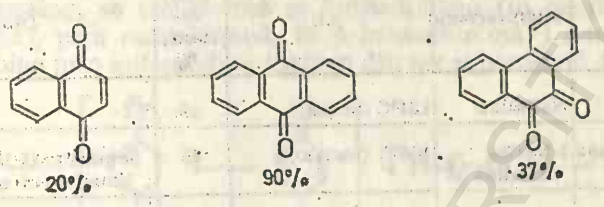
Unele hidrocarburi aromatice, prin oxidare în anumite condiţii, se transformă în chinone, care, formal, sînt derivaţi ai *o*- şi *p*-benzochinonei:



p-Benzochinonă *o*-Benzochinonă [6.36]

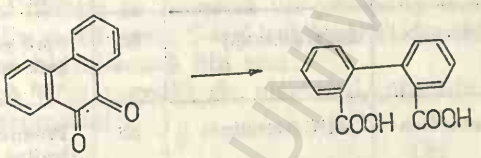
[1]) După Heyns, K. şi Beck M., *Chem. Ber.*, **89** (1956), 1642.
[2]) Vezi anexa cu reactivi.

Formarea chinonelor este ușurată de stabilizarea legăturilor duble din pozițiile α și β față de grupa carbonil, prin resturi de alchil sau aril. Aceste presupuneri se confirmă prin faptul că benzenul, prin oxidare directă, dă chinonă numai în condiții speciale (oxidare cu peroxid de argint), în timp ce antracenul se oxidează foarte ușor la antrachinonă, naftalina ocupînd un loc de mijloc. Oxidarea se poate face cu acid cromic, apă oxigenată sau aer, în prezența pentoxidului de vanadiu. Prin oxidare cu acid cromic se obțin următorii produși de reacție (sub formule este indicat randamentul reacției):



[6.37]

o-Chinona este mai bogată în energie decît *p*-chinona. Fenantrenchinona se oxidează ușor la acid difenic:



[6.38]

La fel, de la naftalină nu se obține numai 1,4-naftochinonă, ci și anhidridă ftalică (vezi tabelul 6.14 și D.6.5.1., sinteza industrială a anhidridei ftalice).

În exemplul de mai jos, în reacția de oxidare a hidrocarburilor la chinone, se folosește un exces mare de acid cromic, ca să nu rămînă substanță netransformată, ce ar îngreuia purificarea produsului final. În aceste condiții însă, reacția trebuie oprită după consumarea hidrocarburii, pentru a evita oxidarea chinonei.

Mod general de lucru pentru oxidarea cu acid cromic a hidrocarburilor la chinone (tabelul 6. 39)

Într-un balon de 500 ml, cu trei gîturi, prevăzut cu termometru, agitator și pîlnie de picurare (avînd și un orificiu de comunicare cu exteriorul!), se introduce un amestec format din 0,05 mol hidrocarbură (substanțele solide se mărunțesc foarte bine) și 30 ml acid acetic 90%, la care se adaugă, sub agitare puternică (timp de 30 minute), 0,25 mol anhidridă cromică dizolvată în 50 ml acid acetic 60%. Temperatura de lucru se menține între 5 și 20°C. După adăugarea oxidantului, se mai agită amestecul încă 40—60 minute la 40°C, pentru terminarea reacției de oxidare.

Pentru a determina punctul final al reacției, se iau probe din 5 în 5 minute, se diluează cu apă, se filtrează și se spală cu apă. Produsul trebuie să aibă culoarea galben deschis (nu verde) și să nu aibă mirosul caracteristic al

hidrocarburii inițiale. Punctul de topire a produsului obținut poate să dea informații despre existența hidrocarburii inițiale în produs. După terminarea reacției amestecul se diluează cu același volum de apă, se filtrează și se recristalizează.

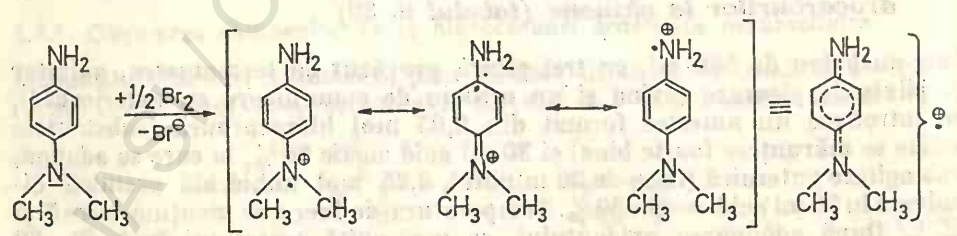
Tabelul 6.39

Chinone obținute de la hidrocarburi aromatice

Chinona	Hidrocarbura	*p.t.*	Randament, %	Observații
1,4-Naftochinonă	Naftalină	124°C (hexan)	35	
2-Metil-naftochinonă (1,4)	2-Metil-naftalină	106°C (metanol)	45	Se păstrează la întuneric; polimerizează ușor.
Fenantrenchinonă	Fenantren	207°C (etanol sau acid acetic glacial)	60	Chinona brută se macerează în soluție de carbonat de sodiu pentru a spăla de acid (de care acid?)
Antrachinonă	Antracen	285°C (dioxan)	80	Fără punct final; după adăugare de CrO_3 se mai încălzește încă 4 ore cu reflux.
Acenaftochinonă	Acenaften	261°C (tetralină)	50	Produsul brut se fierbe cu tetralină, se filtrează la cald.

6.4.2. Obținerea chinonelor de la compuși aromatici cu grupe funcționale

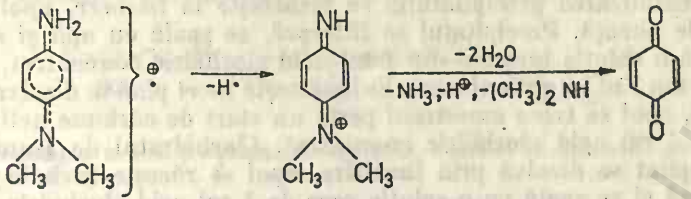
Ca metodă generală de obținere a chinonelor, se poate considera oxidarea *o*- și *p*-difenolilor, aminofenolilor și a diaminelor aromatice. Reacția decurge printr-un mecanism radicalic. Radicalul format prin cedarea unui electron se stabilizează prin efect mezomer, formînd așa-numitele semichinone. Cea mai cunoscută este reacția de oxidare cu brom a *p*-aminodimetilanilinei, care dă colorantul Wurster:



[6.40]

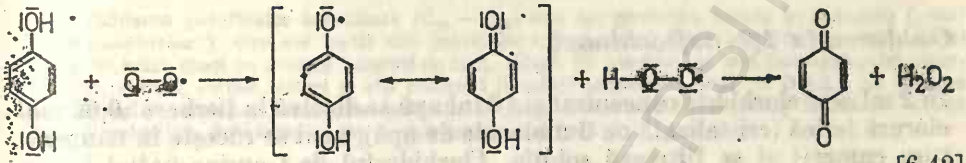
Această combinație, care este în același timp și radical și cation, se oxidează mai departe la sarea de chinon-imoniu, care în soluție apoasă hidro-

lizează rapid la *p*-benzochinonă:



[6.41]

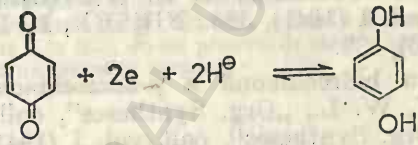
În mod analog, se transformă și hidrochinona (în mediu alcalin se poate identifica), prin semichinonă, în *p*-benzochinonă[1]). Această reacție are loc foarte bine prin autooxidare (oxigen din aer și pentoxid de vanadiu):



[6.42]

Pe o asemenea reacție se bazează un procedeu modern de obținere a apei oxigenate din 2-etil- sau 2-*terț*-butilantrahidrochinonă [2]). Antrachinona rezultată se hidrolizează din nou.

Prin acceptarea unei perechi de electroni, chinonele se transformă ușor în derivați aromatici:



[6.43]

Sînt buni oxidanți și se reduc ușor la hidrochinonele respective (chinona este redusă chiar și de bioxid de sulf în soluții alcaline). Potențialul de oxidare se mărește cînd în nucleu există substituenți electrofili, astfel încît cloranilul, de exemplu, este un oxidant puternic (vezi D.6.6.).

Prepararea 1, 2-naftochinonei [3])

Obținerea clorhidratului de 1-amino-naftol-(2) prin scindarea reductivă a β-naftolului oranj

0,01 mol β-naftol oranj se dizolvă în 50 ml apă și la 40—50°C se tratează cu 0,20 mol ditionat de sodiu dihidrat. Se agită pînă la dispariția culorii

[1]) Avînd în vedere că *p*-benzochinona nu este stabilă în alcalii, reacția de oxidare se conduce în mediu acid și decurge prin formarea chinhidronei. Chinhidronele sînt combinații moleculare intens colorate, formate din chinonă și hidrochinonă, avînd un raport molar de 1 : 1. Se obțin prin simpla amestecare a substanțelor inițiale (în soluție apoasă), dar adesea nu sînt stabile decît în stare solidă. Citiți despre importanța electrodului de chinhidronă!

[2]) Se poate folosi în acest scop și oxidarea cu oxigen a izopropanolului:

$$CH_3—CHOH—CH_3 + O_2 \longrightarrow CH_3—CO—CH_3 + H_2O_2 \qquad [6.44]$$

[3]) După FIESER, L. F., „Experiments in Organic Chemistry", D.C. Heath and Co., Boston, 1957, pag. 208.

roșii și apariția unui precipitat galben spre roz de *p*-amino-naftol-(2). Pentru cristalizarea precipitatului se încălzește la fierbere, apoi se răcește în baie de gheață. Precipitatul se filtrează, se spală cu apă și sub agitare se adaugă o soluție formată din 1 ml acid clorhidric concentrat, 20 ml apă și cca 50 mg $ZnCl_2$ (antioxidant). Se încălzește încet pînă la dizolvare aproape completă, apoi se trece amestecul peste un start de cărbune activ și se tratează cu 4 ml acid clorhidric concentrat. Clorhidratul de 1-amino-naftol-(2) precipitat se dizolvă prin încălzire, apoi se răcește în baie de gheață, se filtrează și se spală cu o soluție rece de 1 ml acid clorhidric concentrat în 4 ml apă. Clorhidratul se prelucrează imediat, întrucît la aer se degradează.

Oxidarea la 1,2-naftochinonă

În 2 ml acid clorhidric concentrat și 10 ml apă se dizolvă la fierbere 0,02 mol clorură ferică (cristalizată cu 6 molecule de apă), apoi se răcește la temperatura camerei și se filtrează soluția. Clorhidratul de 1-amino-naftol (2) se dizolvă în puțină apă (la 35°C), se filtrează și se amestecă cu soluția de clorură ferică. Precipitatul rezultat se spală bine cu apă, pentru îndepărtarea totală a acidului *p.t.* 145—147°C (se descompune); randament, 75%.

În același mod se poate obține 1,4-*naftochinona* din clorhidratul de 1,4-diaminonaftalină: CONANT, J. B. și FREEMANN, S. A., „Org. Syntheses", coll. vol. I (1941), 383; FIESER, L. F., „Org. Syntheses", coll. vol. II (1943), 39.

Prepararea din hidrochinonă a *p-benzochinonei*: UNDERWOOD, H. W. și WALSH, W. L., „Org. Syntheses", coll. vol II (1943), 553; VLIET, E. B., „Org. Syntheses", coll. vol. I (1941), 482.

În industrie, *p*-benzochinona (obținută prin oxidarea anilinei), naftochinona și antrachinona (vezi D.5.2.1.) se folosesc ca materiale intermediare în industria coloranților. De la *p*-benzochinonă, prin reducere, se obține hidrochinona.

Substanțele cu structură chinoidă sînt foarte răspîndite în natură, fiind produși de metabolism (de exemplu, vitamina K) la ciuperci și plante superioare. În organismele animale apar ca produși de oxidare de la hidroxifenil-aminoacizi. Informați-vă în acest context despre formarea pigmenților bruni și negri din piele (melanine) din tirosină sau adrenalină.

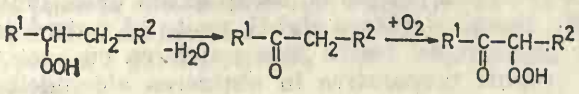
Reacțiile chinonelor, ca compuși carbonilici vinilogi, sînt tratate la D.7.4., iar ca filodiene în sinteze dien, în tab. 4.70.

6.5. Oxidare prin ruperea legăturii C—C

În condiții de reacție mai dure (temperatură ridicată, timp de reacție lung, exces de oxidant), combinațiile organice se oxidează la acizi carboxilici prin ruperea moleculei. În urma degradării oxidative totale a moleculelor (ardere) rezultă bioxid de carbon și apă.

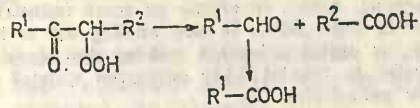
Parafinele, în reacțiile de oxidare cu aer, în prezența sărurilor de mangan (catalizator), la 105—120°C, formează intermediari după un mecanism

de autooxidare obișnuit ([1.31]), hidroperoxizi, care se transformă în cetone și acestea se oxidează mai departe la cetone hidroperoxidice.:



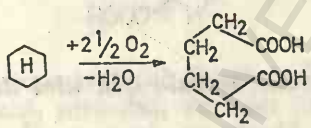
[6.45]

Acestea se descompun în acid și aldehidă, iar aldehida, conform mecanismului arătat la [1.34], se oxidează la acid:



[6.46]

Oxidarea parafinelor superioare ($C_{20} - C_{25}$) este un procedeu folosit în industrie („oxidarea parafinelor"). Grupele metil din lanțul de hidrocarbură fiind identice, se obțin amestecuri de acizi grași cu diverse lungimi de lanț. Afară de acestea, se mai formează acizi dicarboxilici, alcooli, cetone, esteri și alți compuși (produși secundari; vezi și D.6.2.). La oxidare mai energică, cicloparafinele nesubstituite, indiferent unde se rupe ciclul, formează același acid dicarboxilic, de exemplu, de la ciclohexan, acid adipic:



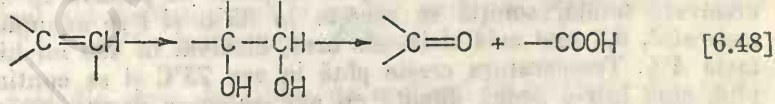
[6.47]

La această sinteză, care se efectuează și pe scară industrială, apar și produși secundari de degradare (de exemplu, acid glutaric, acid succinic).

Grupele funcționale (legătură dublă, hidroxil, carbonil) determină ruperea oxidativă a moleculei în anumite puncte și în felul acesta produșii de reacție sînt, în general, mai unitari, iar reacția poate să devină un procedeu preparativ.

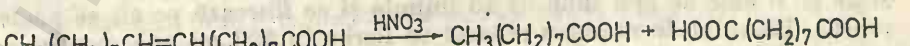
6.5.1. Oxidarea legăturilor multiple C—C

Legăturile multiple C—C sînt foarte sensibile față de oxidanți, ca acid cromic, acid azotic sau permanganat de potasiu. În timpul reacției, are loc mai întîi o adiție a două grupări de hidroxil (hidroxilare, vezi și [4.30]), iar glicolul astfel format, în condiții normale se oxidează mai departe prin ruperea legăturii C—C și rezultă un acid sau o cetonă:



[6.48]

Această reacție are importanță în prepararea unor acizi carboxilici, de exemplu, acidul adipic din ciclohexenă sau acidul pelargonic și acidul acelaic din acid oleic (industrial, printre altele, prin oxidarea uleiului de ricină):

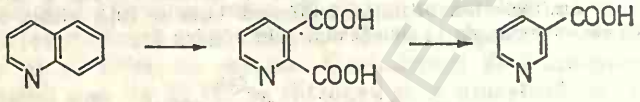


[6.49]

Reacţia poate să fie folosită pentru identificarea existenţei legăturii duble (decolorarea la rece a unei soluţii alcaline de permanganat de potasiu, proba Baeyer) şi a poziţiei ei, totuşi există unele limitări, pentru că în condiţiile de reacţie legătura dublă poate să sufere transpoziţii. În acest scop, se poate folosi foarte bine scindarea cu ozon, care poate fi folosită şi în scopuri preparative în obţinerea aldehidelor, cetonelor şi a acizilor (vezi D.4.1.8.).

În condiţii de reacţie mai severe, se pot oxida, prin ruperea ciclului, compuşii aromatici, mai cu seamă cei polinucleari. Astfel, se obţine pe scară industrială anhidrida ftalică, prin oxidarea naftalinei cu aer la 350—385°C. În mod analog, dar la temperatură ceva mai ridicată (400—500°C, de ce?), se obţine anhidrida maleică din benzen. Domeniul de utilizare a anhidridei ftalice este arătat în tabelul 6.14; anhidrida maleică se foloseşte pe scară largă pentru fabricarea răşinilor poliesterice.

Din oxidarea chinolinei cu permanganat se obţine acid chinolinic, care prin decarboxilare se transformă în acid nicotinic (vezi tabelul 6.14):



[6.50]

Prepararea acidului acelaic din ulei de ricină [1] ***(oxidare cu permanganat)***

Saponificarea uleiului de ricină (acid ricinic)

100 g ulei de ricină, împreună cu o soluţie de 20 g hidroxid de potasiu în 250 ml alcool 95%, se încălzeşte la reflux timp de 3 ore. Soluţia aceasta se introduce într-un pahar în care se găsesc 600 ml apă şi se acidulează cu acid sulfuric diluat (60 ml apă şi 20 ml acid concentrat). Acidul ricinoleic precipitat se spală cu apă caldă de două ori, se usucă timp de 1 oră prin amestecare de mai multe ori cu sulfat de magneziu anhidru sau un alt agent de uscare. Randamentul în acid brut este de cca 90 g. Acidul se prelucrează imediat mai departe, pentru a evita polimerizarea.

Oxidarea la acid acelaic

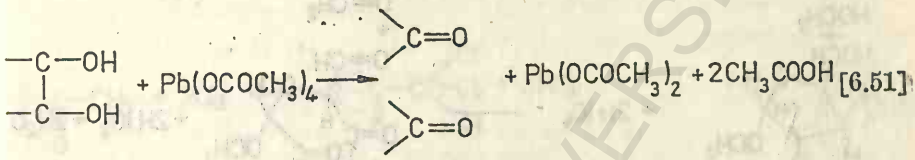
Într-un balon de 3 l cu trei gîturi, prevăzut cu agitator şi termometru, se dizolvă prin încălzire 0,9 mol permanganat de potasiu în 2 l apă. După dizolvare totală, soluţia se răceşte la 35°C şi i se adaugă, sub agitare *puternică*, 0,2 mol acid ricinoleic brut, dizolvat în 400 ml hidroxid de potasiu 4%. Temperatura creşte pînă la cca 75°C şi se continuă agitarea, pînă cînd într-o probă diluată cu apă culoarea permanganatului nu mai apare (cca 1/2 oră). Amestecul de reacţie se toarnă apoi într-un vas de 5 l şi se tratează cu acid sulfuric diluat (atenţie! acidul se adaugă foarte încet; se degajă bioxid de carbon şi amestecul spumează puternic!). Acidul sulfuric diluat necesar reacţiei se prepară din 150 ml apă şi 50 g acid sulfuric concentrat. Pentru coagularea bioxidului de mangan, amestecul se încălzeşte pe o baie de apă timp de 15 minute şi se filtrează pe cît se poate de repede. Bioxidul de mangan separat se fierbe în 500 ml apă, pentru a în-

[1] După HILL, J. şi McEWEN, W., „Org. Syntheses", coll. vol. II (1943), 53.

depărta acidul acelaic adsorbit. Suspensia se îndepărtează prin filtrare, iar filtratul se adaugă la filtratul primar. Soluția se concentrează pînă la cca 1 litru și se pune la rece. Se filtrează acidul acelaic, se spală cu puțină apă rece și se usucă. Purificarea se face prin recristalizare din puțină apă rece (cca 15 ml pentru 1 g acid). *p.t.* 104—106°C; randament, 35% (raportat la uleiul de ricină).

6.5.2. Scindare glicolică

Cu ajutorul unor oxidanți speciali, 1,2-glicolii se scindează selectiv, prin formarea aldehidelor sau cetonelor. Foarte des se folosește în acest sens acidul periodic sau acetatul de plumb:



[6.51]

Mersul reacției încă nu este total elucidat. În cazul reacției cu acetatul de plumb se formează, probabil, un ester din glicol și oxidant, care suferă o scindare ionică. În general, *cis*-glicolii scindează cu mult mai rapid decît *trans*-glicolii.

Prepararea semiacetalului [1]) esterului etilic al acidului glioxilic din esterul dietilic al acidului tartric cu tetraacetat de plumb [2])

Sub agitare și răcire puternică cu apă și gheață se adaugă 1 mol tetraacetat de plumb [3]) (timp de cca 1 oră) la o soluție de 1 mol ester dietilic al acidului tartric cu 1 l benzen absolut. Se agită timp de 12 ore la temperatura camerei, se filtrează și se distilă încet, la vid, cca 2/3 din benzen [4]), pe o coloană Vigreux — 50 cm. Se adaugă 800 ml alcool absolut, se lasă în repaus peste noapte, se filtrează, reziduul se spală cu puțin alcool și partea cea mai mare din alcool se îndepărtează prin distilare în vid pe aceeași coloană. După aceasta, se îndepărtează coloana și reziduul se distilă rapid în vid, pe baie de aer. În final, tot distilatul, pus la un loc, se distilă pe coloană de fracționare. $p.f._{22}$ 57—59°C; randament, 65%.

Acidul periodic, spre deosebire de acetatul de plumb, este solubil în apă și se poate folosi la scindarea glicolică a zaharurilor de obicei insolubile în solvenți organici. Se folosește în acest caz la determinarea mărimii ciclurilor la glicozide. La scindarea glicolică a glicozidelor de la aldohexoze,

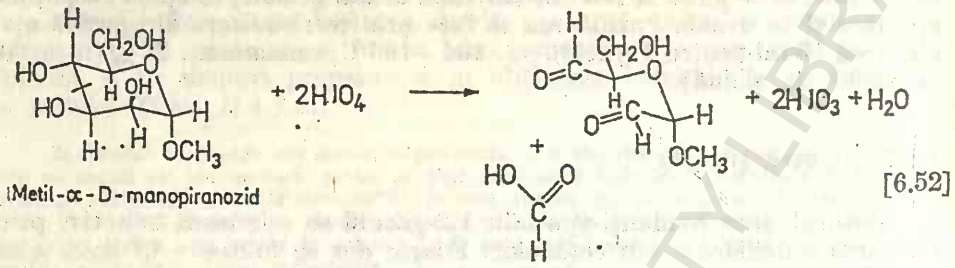
[1]) Ester etilic al acidului hidroxi-etoxi-acetic; despre stabilitatea semiacetalilor, vezi la D.7.1.2.

[2] STEDEHOUDER, P. L., *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 71 (1952), 831.

[3] Vezi anexa cu reactivi.

[4] Cînd proba luată din distilat se colorează în roșu cu amoniac concentrat, se oprește distilarea (produs final supradistilat).

de exemplu a piranozidelor, rezultă acid formic ca produs de oxidare, iar la furanozide, aldehidă formică:



Metil-α-D-manopiranozid

[6.52]

Metil-α-D-manofuranozid

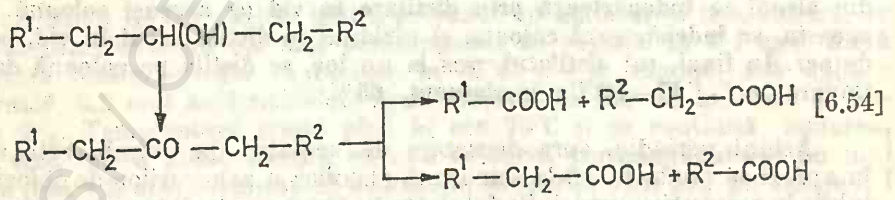
[6.53]

În felul acesta s-a putut arăta că majoritatea glicozidelor conţin un inel format din şase atomi.

Pe reacţia de scindare glicolică se bazează o metodă comodă şi elegantă de transformare a olefinelor în aldehide şi cetone.
Glicolii folosiţi ca produşi intermediari, vezi la D.4.1.6.

6.5.3. Scindarea oxidativă a alcoolilor secundari şi a cetonelor

Prin oxidare puternică cu amestec sulfocromic sau acid azotic, cetonele alifatice şi alcoolii secundari dau un amestec de acizi graşi:



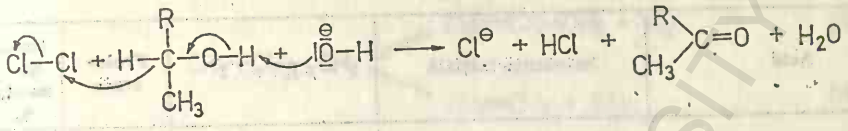
[6.54]

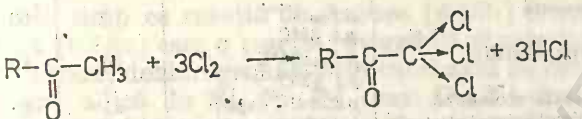
În cazul metilcetonelor, gruparea $CH_3—CO—$ se elimină sub formă de acid acetic:

$$R—CH_2—CO—CH_3 \longrightarrow R—COOH + CH_3COOH \qquad [6.55]$$

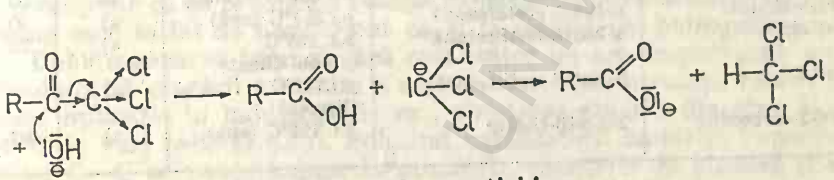
Importanţă are reacţia de oxidare a alcoolilor şi a cetonelor aliciclice la acizi dicarboxilici. Pe o asemenea reacţie se bazează prepararea industrială a acidului adipic din ciclohexanonă (vezi tabelul 6.31).

La reacţiile haloforme (reacţia Einhorn), sub acţiunea acizilor hipohalogenoşi sau a halogenurilor în soluţii alcaline, metil-cetonele sau alcoolii cu grupări $CH_3—CHOH—$ se scindează în acizi carboxilici, prin eliminarea unui atom de carbon. În prima fază a reacţiei are loc mai întîi oxidarea alcoolului la compusul carbonilic corespunzător, după care grupa metilică astfel activată se perhalogenează (vezi D.7.2.9.). Derivatul trihalogenmetilcarbonilic foarte polar, rezultat din reacţie, suferă uşor hidroliză alcalină şi se transformă în acidul carboxilic corespunzător şi cloroform, respectiv, acid formic:





[6.56]



Stabiliţi ecuaţiile globale ale reacţiei!

Reacţia de haloformare are loc în condiţii extrem de blînde, cu randament foarte bun, şi chiar combinaţii foarte sensibile ca metilvinilcetona se pot transforma în acid acrilic. În chimia analitică se foloseşte acest procedeu la determinarea cantitativă a grupărilor $CH_3—CO—$ şi $CH_3—CHOH—$. În acest caz, se lucrează cu iod în mediu alcalin. Iodoformul rezultat poate fi recunoscut după punctul de topire, după culoare şi mirosul caracteristic.

Mod general de lucru pentru oxidarea metilcetonelor cu hipobromit (reacţia haloformă) (tabelul 6. 57)

Într-un balon cu trei gîturi de 500 ml, prevăzut cu agitator, pîlnie de picurare şi termometru (se lasă aerisire la balon), se introduce o soluţie formată din 1 mol hidroxid de sodiu, 200 ml apă, la care se adaugă, prin picurare, sub agitare şi răcire intensă, 0,3 mol brom, menţinînd temperatura sub 10°C. Soluţia se răceşte la 0°C şi se adaugă, prin picurare, 0,1 mol cetonă, menţinînd temperatura tot sub 10°C. Cetonele solide se dizolvă mai întîi în 100 ml dioxan. Se continuă agitarea încă 1 oră, la temperatura camerei. Bromoformul rezultat se separă în pîlnie de separare sau se distilă prin antrenare cu vapori de apă. Soluţia alcalină se tratează cu 10 g pirosulfit de sodiu ($Na_2S_2O_5$) dizolvat în 150 ml apă şi apoi se acidulează cu acid clorhidric concentrat. (Nişă! Se formează bioxid de sulf!)

Prelucrare

a) Acidul separat se filtrează și se recristalizează.
b) Soluția se saturează cu clorură de sodiu și se extrage cu eter timp de 8 ore într-un percolator; soluția eterică se usucă pe sulfat de magneziu, solventul se îndepărtează prin evaporare, iar reziduul se distilă.

Tabelul 6.57

Acizi carboxilici din metilcetone (reacția haloformă)

Acid	Substanța inițială	*p.f.* ; *p.t.*	Prelucrare	Randament, %
Acid trimetilacetic (acid pivalic)	Pinacolonă	$p.f._{29}$ 77°C *p.t.* 35°C	b)	60
Acid β, β-dimetilacrilic	Oxid de mezitil	$p.f._{20}$104°C *p.t.* 67°C	b)	40
Acid anisic	*p*-Metoxiacetofenonă	*p.t.*184°C (apă)	a)	80
Acid veratric	3,4-Dimetoxiacetofenonă	*p.t.*181°C (apă)	a)	75
Acid *p*-clor-benzoic	*p*-Clor-acetofenonă	*p.t.*239°C (etanol)	a)	80
Acid *p*-brom-benzoic	*p*-Brom-acetofenonă	*p.t.*254°C (apă)	a)	90
Acid α-naftoic	α-Naftil-metilcetonă	*p.t.* 163°C (etanol diluat)	a)	70
Acid β-naftoic	β-Naftil-metilcetonă	*p.t.*181°C (ligroină)	a)	80
Acid tiofen-2-carboxilic	2-Acetil-tiofen	*p.t.* 126°C (apă)	a)	90

Proba cu iodoform (Mod general de lucru pentru analiză calitativă)

În 5 ml dioxan se dizolvă cca 0,1 g din substanța de analizat. Se tratează soluția cu 1 ml NaOH 10% și prin picurare se adaugă o soluție de iod în iodură de potasiu (1 g iod și 2 g iodură de potasiu dizolvată în 10 ml apă), pînă cînd culoarea închisă a iodului nu dispare prin agitare. După aceasta, amestecul se încălzește pe baie de apă la 60°C, timp de 2 minute. Excesul de iod se îndepărtează prin cîteva picături de NaOH 10%. Eprubeta se umple cu apă și se lasă timp de 15 minute în repaus. În final, se filtrează, se usucă și se recristalizează din metanol. Cristale galbene. *p.t.* 121°C.

Prepararea acidului adipic din ciclohexanol

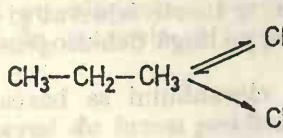
Atenție! Vapori nitroși! Nișă!

Într-un pahar se introduc 0,032 mol acid azotic 50% ($d = 1{,}32$) și 0,1 g vanadat de amoniu și se încălzește soluția la 90°C. Din 0,01 mol ciclohexanol se adaugă mai întîi cîteva picături (agitare) pînă la declanșarea reacției, iar restul se adaugă răcind amestecul de reacție (cca 60°C). După 1/2 oră,

amestecul se răcește la 0°C, se aspiră, se spală cu apă de la gheață și se usucă. Randament, 58—60%; *p.t.* 141—145°C. Purificarea se poate face prin recristalizare din acid azotic și în final din apă. *p.t.* 151—152°C.

6.6. Dehidrogenarea hidrocarburilor și a compușilor hidroaromatici

Dacă hidrocarburile saturate se încălzesc, fără aer, la temperaturi peste 500°C, are loc dehidrogenarea și ruperea moleculelor (cracare), de ex.:



$$CH_3{-}CH_2{-}CH_3 \rightleftharpoons CH_3{-}CH{=}CH_2 + H_2 \quad [6.58a]$$

$$CH_3{-}CH_2{-}CH_3 \rightarrow CH_2{=}CH_2 + CH_4 \quad [6.58b]$$

În timp ce reacția de cracare [6.58b] decurge ireversibil, dehidrogenarea [6.58a] este o reacție reversibilă și este în echilibru cu hidrogenarea. Ca urmare, dehidrogenarea este catalizată de catalizatorii reacției de hidrogenare, adică de Ni, Pt, Pd (vezi D.4.5.). La temperaturi mai coborîte predomină hidrogenarea, iar la temperaturi mai ridicate dehidrogenarea. Se presupune că se produce o reacție superficială pe catalizator al cărei mecanism este la fel de necunoscut ca și la reacția de hidrogenare.

Dehidrogenarea termică fără catalizator nu are importanță preparativă datorită cracării avansate a moleculelor. Aceste reacții relativ rar își găsesc aplicație în industrie (de ex., obținerea etilenei din etan la 850—900°C; vezi tabelul 6.65). Folosind catalizatorii amintiți, ruperea legăturilor C—C se poate reduce la minim în sistemele de piroliză și se pot obține astfel, cu randament bun, produși de dehidrogenare.

Dificultatea dehidrogenării, în general, crește în seria următoare: cicloalchene < cicloalcani < alchene < alcani. În timp ce parafinele se pot dehidrogena catalitic cu randament bun numai la 550—600°C, în cazul cicloalchenelor (hidroaromatice) reacția are loc cantitativ deja la 300—350°C.

În cazul proceselor de dehidrogenare catalitică reactanții, sub formă de gaz, sînt trecuți prin catalizator. Compușii cu temperatură de fierbere ridicată se dehidrogenează în fază lichidă. Un mare dezavantaj al dehidrogenării catalitice constă în sensibilitatea catalizatorilor față de otrăvurile de contact. În cazul otrăvurilor cu sulf se poate evita blocarea catalizatorului prin utilizarea unui catalizator mai puțin sensibil, de ex. sulfura de molibden și nichel.

Pe lîngă dehidrogenarea catalitică din moleculele organice se poate îndepărta hidrogenul și cu ajutorul agenților de dehidrogenare care participă la bilanțul reacției, de ex. cu sulf (→ H_2S), seleniu (→ H_2Se), chinonă (→ hidrochinonă) sau alți agenți de oxidare slabi, ca clorura ferică sau nitrobenzen.

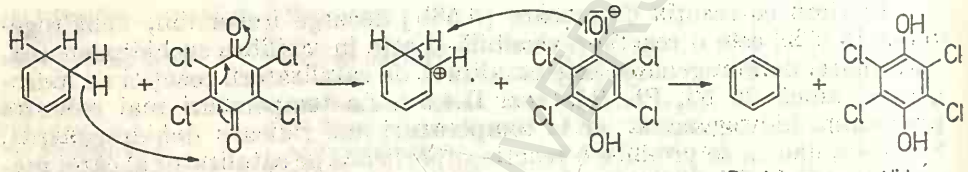
Dehidrogenarea cu sulf sau seleniu se face foarte simplu prin încălzirea amestecului (uneori în tub închis). În cazul sulfului se lucrează la cca 220—270°C. Dezavantajul metodei constă în faptul că (în special la temperaturi mai ridicate și exces de sulf) apar o serie de produși secundari cu sulf, ca tritionă sau derivați ai tiofenului.

O serie de heterocicli cu sulf de importanţă industrială, de ex. coloranţi cu sulf şi fenotiazină, se obţin prin dehidrogenare cu formare de ciclu şi introducerea sulfului în acelaşi timp.

Dehidrogenarea cu seleniu necesită timp de reacţie mai îndelungat şi temperatură mai ridicată (300—330°C), dar rezultă puţini produşi secundari cu conţinut de seleniu.

În general, se preferă găsirea unor agenţi de dehidrogenare care reacţionează deja în condiţii blînde. Acesta este cazul cloranilului care amestecat cu substanţa de dehidrogenat într-un solvent inert necesită temperaturi doar de 70—120°C. Cloranilul este foarte adecvat şi în seriile heterociclice. La temperaturi prea ridicate, pe lîngă dehidrogenare, poate să aibă loc şi reacţia de clorurare.

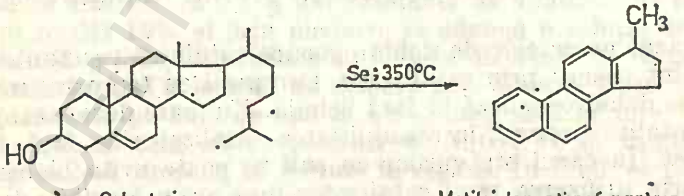
Acţiunea de dehidrogenare a cloranilului se bazează pe transformarea lui în hidrochinona respectivă:



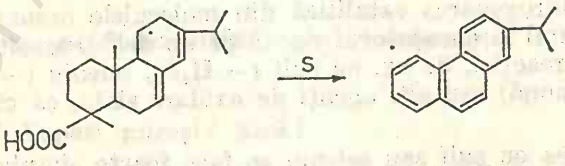
[6.59]

Aceste metode se folosesc în laborator, în general, pentru transformarea compuşilor hidroaromatici (şi combinaţii heterociclice) în substanţe aromatice. Uşurinţa cu care are loc dehidrogenarea creşte de regulă cu numărul legăturilor duble deja existente în moleculă.

Dehidrogenarea se foloseşte adesea la descifrarea structurii terpenelor, steroizilor şi a altor compuşi hidroaromatici care prin dehidrogenare dau sisteme aromatice cunoscute:



[6.60]



[6.61]

Informaţi-vă despre importanţa acestor substanţe!

În reacţiile de dehidrogenare apar modificări şi în structura de bază a hidrocarburii şi în grupările funcţionale, motiv pentru care folosirea

acestor reacții în scopuri preparative este limitată.

Heterociclii se obțin relativ unitar prin dehidrogenarea compușilor dihidro corespunzători, de ex.:

$$\text{2-(5)-pirazoline} \xrightarrow{S} \text{pirazoli}$$

$$\text{3-tiazoline} \xrightarrow{S} \text{tiazoli}$$

În sinteza chinolinei după SKRAUP, dihidrochinolina rezultată se dehidrogenează cu nitrobenzen (vezi D.7.4.1.). Documentați-vă despre această sinteză în manuale și formulați reacțiile!

Mod general de lucru pentru dehidrogenarea catalitică în fază gazoasă a compușilor hidroaromatici (tabelul 6. 62)

Construcția instalației poate fi urmărită în fig. 6.63. Un tub de contact (A) din sticlă supremax (lungime 80 cm, diametrul 1 cm) se încălzește cu ajutorul unei rezistențe electrice (vezi fig. 6.30). Înfășurarea cu rezistența (B) are o lungime de cca 55—60 cm și în felul acesta, în partea de sus a tubului, depășește cu 15—20 cm zona de contact care are o lungime de 40 cm (C). Catalizatorul (paladiu/cărbune/bioxid de mangan)[1]) este așezat pe sita metalică (D), care se sprijină pe marginile tubului îngustat. În partea superioară a tubului se găsește o umplutură (zona de evaporare E). Cepul robinetului de la pîlnia de picurare (F) este prevăzut cu o crestătură (vezi fig. A.25) pentru reglarea precisă a numărului de picături. Tubul de contact se termină într-un balon cu două gîturi (G) care este legat de trapa de răcire (H) prin intermediul unui refrigerent cu reflux. Trapa se răcește cu amestec de zăpadă carbonică-metanol. Tubul de intrare în trapă trebuie să fie destul de larg pentru a evita astuparea lui.

Efectuarea reacției

Încălzirea se fixează la 300—310°C și această temperatură se menține și în timpul reacției. Se trece prin aparatură un curent slab de azot și în același timp se adaugă compusul inițial purificat[2]) (4—6 picături pe minut).

Introducerea substanței și curentul de azot se reglează în așa fel ca în partea superioară a tubului să nu pătrundă o suspensie formată din lichid. Produșii de reacție solizi, prin încălzirea ușoară a părții inferioare a tubului cu ajutorul unui bec Bunsen, prin topire se introduc în recipientul de colectare. După terminarea reacției se determină conținutul amestecului în substanțe aromatice măsurînd indicele de refracție[3]) sau prin gazcromatografie.

---

[1]) Vezi anexa cu reactivi; în principiu se poate folosi și un alt catalizator de dehidrogenare, de ex. Leuna-Kontakt 6448, dar activitatea catalizatorului va fi mai mică.

[2]) Se distilă înainte și se controlează indicele de refracție.

[3]) Indicele de refracție al acestor amestecuri se compune aditiv din indicele de refracție a componenților puri.

Tabelul 6.62

Compuşi aromatici obţinuţi prin dehidrogenare catalitică

Produs final	*p.f.*	n_D^{20}	Substanţe iniţiale	*p.f.*	n_D^{20}
Benzen	80°C	1,5010	Ciclohexan	81°C	1,4263
			Ciclohexenă	82°C	1,4467
Toluen	112°C	1,4969	Metilciclohexan	101°C	1,4230
p-Cimen	177°C	1,4909	*p*-Mentan	168°C	1,4380
			α-*p*-Mentenă	170°C	1,4524
			α-Pinen	156°C	1,4658
Naftalină	220°C p.t. 80°C		Decalină *cis*	195°C	1,4828
			Decalină *trans*	186°C	1,4675
			Tetralină	208°C	1,5402
Pirol	131°C	1,5035	Pirolidină	89°C	1,4426
Piridină	116°C	1,5100	Piperidină	106°C	1,4530

Modul de lucru la analiza gazcromatografică (vezi A.2.5.4.3.) a produşilor de dehidrogenare se poate urmări foarte bine în cazul analizei amestecului ciclohexan-benzen : concentraţia ciclohexanului se determină cu ajutorul unei curbe de etalonare trasată cu 3 concentraţii cunoscute de ciclohexan (10, 30 şi 50 %). În cazul de faţă există o dependenţă liniară între concentraţia de cicloxehan şi înălţimea picurilor cromatografice. Limita erorii de determinare este de 2%. Pentru efectuarea determinării se recomandă alegerea unei coloane cu lungimea de 1 m, avînd o fază staţionară polară (de ex. tricrezilfosfat pe suport de kieselgur). Temperatura de lucru este de 50°C.

Dehidrogenarea se repetă pînă ce în produşii de reacţie conţinutul în compuşi aromatici atinge cel puţin 90%. Catalizatorul trebuie înnoit dacă la o singură trecere concentraţia aromaticelor din amestecul de reacţie scade sub 30%.

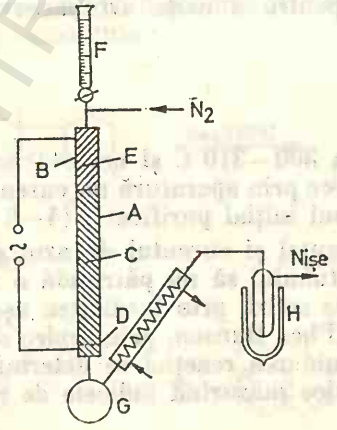


Fig. 6.63. Aparat pentru dehidrogenare catalitică

După dehidrogenarea pirolidinei şi piperidinei (reacţia decurge cel mai bine la 250°C), catalizatorul nu mai poate fi folosit pentru hidrocarburi, doar pentru dehidrogenarea heterociclilor cu azot.

BCU IASI / CENTRALA UNIVERSITY LIBRARY

Mod general de lucru pentru dehidrogenarea cu sulf (tabelul 6. 64)

Într-un balon se introduc 0,03 mol substanță inițială împreună cu cantitatea calculată de sulf și se încălzește conținutul balonului la 150°C. La apariția degajării hidrogenului sulfurat temperatura de lucru se ridică treptat la 250°C și se menține pînă la dispariția degajării hidrogenului sulfurat. După răcire produșii se recristalizează sau se distilă împreună cu un adaos de cărbune activ.

Tabelul 6.64

Dehidrogenare cu sulf

Produs final	Substanța inițială	Constante fizice	Randament, %	Observații
Antracen	9, 10-Dihidro-antracen	*p.t.* 217°C (etanol)	60	
Carbazol	1,2.3,4-Tetra-hidro-carbazol	*p.t.* 245°C (xilen)	60	Purificare prin sublimare
1-Fenilnaftalină	1-Fenil-3,4-dihidro-naftalină	$p.f._{12}$189°C	80	
Fentiazină	Difenilamină	$p.f._{14}$260°C *p.t.* 183°C	80	Temperatura de reacție este de 180—190°C la un adaos de 1% Iod ; produșii de reacție se distilă

În mod analog se obțin prin dehidrogenare *pirazoli* din 3-(5)-*pirazoline* (GRANDBERG, I. I., KOST, A. N., *Z. obsc. Chimii*, 28, 3071 (1958)) și *tiazoli* din 3-*tiazoline* (ASINGER, F., THIEL, M., *Angew. Chem.*, 70, 675 (1958)).

Reacțiile de dehidrogenare sînt larg utilizate pe scară industrială la hidrocarburile alifatice aciclice și ciclice în scopul obținerii olefinelor inferioare și a hidrocarburilor aromatice. Catalizatorii cel mai des folosiți în acest sens sînt oxizii de crom-aluminiu și fier-magneziu. Etanul se dehidrogenează termic la etenă. La dehidrogenarea hidrocarburilor alifatice ciclice și pentru ciclodehidrogenarea hidrocarburilor alifatice aciclice, în vederea obținerii compușilor aromatici („procedeu de reformare"), se folosesc, îndeosebi, oxid de molibden sau platină pe suport de oxid de aluminiu (hidroformare, DHD, respectiv platformare).

Cantități mari de olefine inferioare, compuși aromatici și acetilene se obțin prin procedee tehnice de piroliză și cracare. Compușii principali sînt prezentați în tab. 6.65.

Tabelul 6.65

Utilizarea olefinelor și a hidrocarburilor aromatice obținute prin procese de dehidrogenare și piroliză

Produs final	Substanța inițială	Utilizare
Etilenă	Etan, propan, hidrocarburi superioare	vezi Tab. 3.31

Tabelul 6.65 (continuare)

Produs final	Substanța inițială	Utilizare
Acetilenă [1])	Metan (etan, propan și hidrocarburi superioare)	→ acetaldehidă (v. tabelul 4.18) → clorură de vinil (v. tabelul 4.18) → ester vinilic (v. tabelul 4.18) → acrilonitril (v. tabelul 4.18) → eter vinilic (v. D.4.2.2.) → dicloretilenă, tetracloretan (v. tabelul 4.23) → etilenă [2]) pentru etinilare (v. D.7.2.2.) → negru de fum pentru sudură
Propilenă	Propan, hidrocarburi superioare	→ tri- și tetrapropilenă (v. D.4.1.9.) alchilbenzen și fenoli → detergent și în industria textilă (v. tabelul 4.29 și 5.38) → polipropilenă → izopropanol (v. tabelul 4.18) → cumen → fenol (v. [9.32]) → acroleină (v. D.6.2.) → glicerină → clorură de alil (v. tabelul 1.26)
Butene	Butan, hidrocarburi superioare	→ *sec*-butanol (v. tabelul 4.18) → metil etilcetonă → butadienă (v. și tabelul 3.31)
Izobutenă	Izobutan, hidrocarburi superioare	vezi tabelul 3.31
Butadienă (vezi și tabelul 3.31)	Butan, butene, hidrocarburi superioare	→ buna
Benzen [3])	Compuși alifatici ciclici și aciclici cu C_6	combustibil pentru motoare; solvent → etilbenzen → stiren (v. tabelul 5.38) → hidrocarburi superioare → detergent (v. tabelul 5.38) → cumen → fenol (v. [9.32]) → acizi benzensulfonici → fenol (v. D.5.2.2.) → clorbenzen → fenol (v. D.5.2.2.) → DDT (v.D.5.1.7.5.) → diclorbenzen (protecție împotriva moliilor) → nitrobenzen → anilină (v.D.8.1.) → ciclohexan (v.D.6.2.) → acid adipic (v. [6.47]) → hexaclorciclohexan (hexa) (v. D.4.3.) → anhidridă maleică (v.D.6.5.1.)
Toluen [3])	Compuși alifatici ciclici și aciclici cu C_7	solvent → trinitrotoluen (v.D.5.1.3.) → benzaldehidă → acid benzoic (v. tabelul 6.14) → sulfoclorură de toluen → zaharină (v. [6. 11])
Xilen [3])	Compuși alifatici ciclici și aciclici C_8	→ acid ftalic (v. tabelul 6.14)
Stiren	Etilbenzen	vezi tabelul 5.38

[1]) O mare parte din acetilenă se obține din carbura de calciu.

[2]) Se recurge la hidrogenarea acetilenei numai în cazul în care nu e posibilă obținerea etilenei direct din hidrocarburi sau etanol.

[3]) Cantități mari se obțin din gudron de huilă.

6.7. Bibliografie

Reacții de oxidare, generalități

STEWART, R., „Oxidation Mechanisms. Application in Organic Chemistry", W. A. Benjamin, Inc., New York, 1964.
WATERS, W. A., „Mechanisms of Oxidation of Organic Compounds", Methuen a. Co., London, John Wiley & Sons, New York, 1964.
„Oxidation in Organic Chemistry", partea A, ed. K.B. Wiberg, 1965 ; partea B, ed. W. S. Trahanovsky, Academic Press, New York/London, 1973.
„Oxidation — Techniques and Applications in Organic Synthesis", ed. R. L. Augustine, vol. 1 Marcell Dekker, Inc., New York/London, 1969.

Prepararea aldehidelor prin oxidare

BAYER, O., în : Houben-Weyl, vol. VII/1, p. 135—191, 332—361 (1954).

Prepararea cetonelor prin oxidare

KABBE, H. J., KRAMER, D., în : Houben-Weyl., vol. VII/2a, p. 677—788 (1973).

Prepararea acizilor carboxilici prin oxidare

HENECKA, H., OTT, E., în : Houben-Weyl., vol. VIII, p. 384—418 (1952).

Reacție Willgerodt

KALTWASSER, H., *Chem. Techn.*, 9, 392—395 (1957).
HENECKA, H., KURTZ, P., în : HOUBEN-WEYL., vol. VIII, p. 665—668 (1952).
CARMACK, M., SPIELMAN, M. A., *Org. Reactions*, 3, 83—107 (1946).

Prepararea benzochinonei prin oxidare

CASON, J., *Org. Reactions*, 4, 305—361 (1948).

Dehidrogenare

PLATTNER, P. A., în : „Neuere Methoden", vol. 1, p. 39—74 (1949).
SCHILLER, G., în : Houben-Weyl., vol. IV/2, p. 333—347 (1955).
WIMMER, K., în : Houben-Weyl., vol. IV/2, p. 192—205 (1955).

Oxidare cu bioxid de seleniu

STEIN, G., în : „Neuere Methoden", vol. 1, p. 1—20 (1949).
MEL'NIKOV, N. N., *Reakcii i Metody Issledovanija org. Soedinenij*, 1, 9 —177 (1951).
RABJOHN, N., *Org. Reactions*, 5, 331—386 (1949).

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Oxidare cu tetraacetat de plumb

CRIEGEE, R., în : „Neuere Methoden", vol. 1, p. 21—38 (1949) ; vol. 2, p. 252—267 (1960).

Oxidare cu acid periodic

CRIEGEE, R., în : „Neuere Methoden", vol. 1, p. 21—38 (1949).
JACKSON, E. L., *Org. Reactions*, **2**, 341—375 (1944).

Oxidare cu dimetilsulfoxid

EPSTEIN, W. W., SWEAT, F. W., *Chem. Reviews.*, **67**, 247 (1967).
MARTIN, D., HAUTHAL, H. G., „Dimethylsulfoxid", Akademie Verlag, Berlin, 1971.

Oxidare catalitică selectivă cu catalizatori de metale nobile

HEYNS, K., PAULSEN, H., în : „Neuere Methoden", vol. 2, p. 208—230 (1960).

Oxidarea hidraților de carbon

BUTTERWORTH, R. F. ; HANESSIAN, S., *Synthesis*, **1971**, 70.

7. Reacțiile combinațiilor carbonilice

Combinațiile carbonilice constituie o clasă importantă de substanțe organice, deoarece se obțin relativ ușor și permit — grație reactivității lor pronunțate — un număr însemnat de transformări chimice.

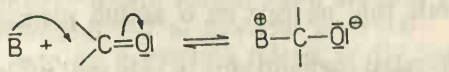
Combinațiile carbonilice propriu-zise sînt aldehidele și cetonele, dar tot aici se pot încadra și acizii carboxilici împreună cu derivații lor funcționali, adică amide, halogenuri și anhidride, precum și derivații de acid carbonic. Acestea, precum și alte combinații vor fi tratate în cele ce urmează toate sub aspectul comun al funcției carbonil.

Factorul determinant al reactivității grupării carbonil îl constituie polaritatea ei determinată de efectul $-I$ al oxigenului și de polarizabilitatea ușoară a electronilor π :

[7.1]

Gruparea carbonil prezintă deci un atom de carbon cu caracter electrofil, respectiv acid, și un oxigen cu proprietăți nucleofile, adică bazice.

Deosebit de importante sînt atacurile reactanţilor nucleofili la atomul de carbon :

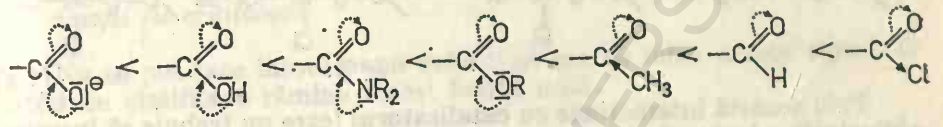


[7.2]

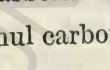
Reactantul nucleofil $\bar{B}$ care cedează o pereche de electroni în cursul reacţiei poate fi din punct de vedere electric neutru sau încărcat cu sarcină negativă. Produsul de adiţie se stabilizează prin reacţii ulterioare ajungînd la produsul final.

Viteza reacţiei [7.2] va fi direct proporţională cu tendinţa de cedare a electronilor de către reactantul nucleofil B şi cu caracterul electrofil al atomului de carbon carbonilic.

Diferitele combinaţii carbonilice se pot aşeza în ordinea reactivităţii lor crescînde, în felul următor :



[7.3]

Se observă că în această serie[1]) scade tendinţa substituenţilor de a compensa sarcina parţial pozitivă a carbonului carbonilic. Această compensare este cea mai puternică la anionul carboxilat :  . Acest anion nici nu este capabil să dea reacţii de tip carbonil. Halogenurile de acil şi aldehidele sînt dimpotrivă combinaţii carbonilice foarte reactive. Poziţia lor în şirul de mai sus poate fi inversată pentru unele reacţii, din cauza condiţiilor sterice.

Restul de hidrocarbură legat de grupa carbonil influenţează în modul scontat reactivitatea acesteia, şi anume : grupele $-I$ şi $-M$ măresc reactivitatea grupării carbonil faţă de agenţi nucleofili şi micşorează bazicitatea oxigenului carbonilic. La rîndul lor substituenţii $+I$ şi $+M$ micşorează reactivitatea carbonului şi măresc bazicitatea oxigenului.

Astfel poate fi explicată scăderea tăriei acizilor carboxilici în seria : acid tricloracetic > acid dicloracetic > acid monocloracetic > acid formic > acid acetic > acid izobutiric > acid trimetilacetic (acid pivalic).

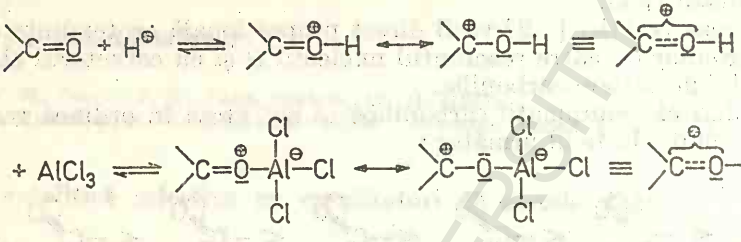
În seria aromatică influenţa substituenţilor asupra grupării carbonil poate fi descrisă cantitativ cu ajutorul ecuaţiei Hammett (vezi C.4.2). Exemple bine cunoscute sînt reacţiile de hidroliză respectiv, alcooliză a clorurilor (vezi D.7.1.5.1), respectiv a esterilor de acizi benzoici, formarea de cianhidrine din benzaldehide substituite şi numeroase alte reacţii de acest gen.

Viteza reacţiei de adiţie la gruparea carbonil este cu atît mai mare cu cît reactantul este mai nucleofil sau, cu aproximaţie, este mai bazic.

[1]) La amide şi esteri, se indică de regulă numai efectele de mezomerie care determină polarizarea, spre deosebire de cloruri acide unde efectul mai puternic de inducţie este predominant în realizarea polarităţii.

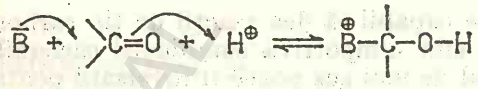
Acesta este motiviul pentru care hidroliza esterilor sau amidelor se poate realiza mai uşor cu ajutorul ionilor hidroxizilor alcalini decît cu apa care este mult mai puţin bazică. Se ştie, de asemenea, că o aldehidă va reacţiona mult mai energic cu o amină primară sau secundară decît cu alcoolii.

Reacţiile grupării carbonil sînt în cele mai multe cazuri sensibil influenţate de catalizatori. În principiu ne putem aştepta la faptul ca toţi catalizatorii acizi să mărească polaritatea grupării carbonil, deoarece aceştia pot reacţiona cu oxigenul carbonilic bazic (vezi [5.41] şi [5.42]):



[7.4]

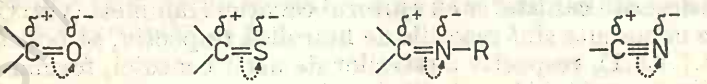
Prin această interacţiune cu catalizatorul (care nu trebuie să însemne obligatoriu o legătură chimică veritabilă, aşa cum s-a formulat aici pentru simplitate) se măreşte bineînţeles atracţia electronică asupra reactivului nucleofil. Aceasta se exprimă foarte sugestiv prin următoarele formule, unde deplasările de electroni reprezentate prin săgeţi nu trebuie să aibă loc neapărat simultan.



[7.5]

Catalizatorul electrofil, pe de altă parte, poate să micşoreze şi nucleofilicitatea reactivului B prin interacţiune directă (explicaţii vezi în D.7.1). Un asemenea caz a fost discutat la substituţia aromatică electrofilă (nereuşita acilării Friedel-Crafts a aminelor aromatice în prezenţa clorurii de aluminiu, vezi D.5.1.7.1).

Există o serie de grupări carbonil „heteroanaloage" strîns înrudite cu gruparea carbonil propriu-zisă, deosebirea constînd în înlocuirea oxigenului cu un alt heteroatom (de ex. gruparea tiocarbonil, azometinică etc.). Gruparea nitrilică poate fi socotită doar cu rezerve întemeiate, o grupare de tip carbonil „heteroanaloagă":



[7.6]

Reacţiile combinaţiilor carbonilice heteroanaloage, care se formează prin înlocuirea atomului de carbon cu heteroatomi, sînt tratate în D.8.

Cea mai pronunţată asemănare cu reacţiile grupării carbonil se regăseşte la *gruparea azometinică*. Deoarece azotul este mai puţin electrofil

decît oxigenul, reactivitatea grupării azometinice, în domeniul neutru respectiv alcalin, va fi mai redusă în comparaţie cu compuşii carbonilici. În domeniul acid, în schimb, creşte considerabil sarcina parţial pozitivă a carbonului datorită efectului $-I$ al azotului protonat.

Gruparea nitrilică este de asemenea relativ puţin reactivă din aceleaşi motive ca şi gruparea azometinică. În plus, reactivitatea unei legături triple este în general mai mică decît cea a legăturii duble. Prin urmare „reacţiile de tip carbonilic" ale grupării nitrilice vor necesita în general condiţii drastice şi catalizatori foarte energici.

Partenerii nucleofili din reacţiile carbonilice se pot clasifica în trei grupe mari, după modul de participare a perechilor de electroni care determină nucleofilicitatea. Reacţiile combinaţiilor carbonilice se pot clasifica după cum urmează în :

reacţii cu baze;
reacţii cu compuşi avînd grupe C—H acide;
reacţii cu criptobaze.

Nu se pot face întotdeauna delimitări exacte între aceste tipuri. O astfel de clasificare rămîne totuşi foarte utilă.

7.1. Reacţiile combinaţiilor carbonilice cu baze

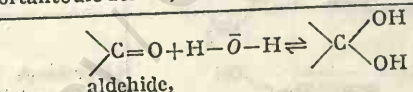
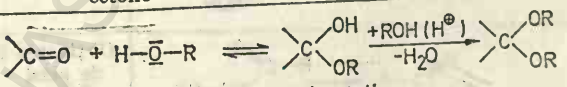
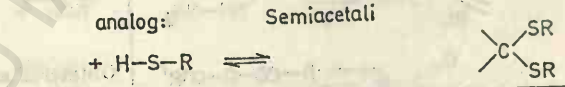
Cele mai uşor de înţeles sînt reacţiile combinaţiilor carbonilice cu baze „veritabile" respectiv cu baze Lewis, deci, în esenţă, cu combinaţii care posedă o pereche de electroni neparticipanţi, de exemplu apă, alcooli, amine şi derivaţii lor, hidrogen sulfurat, mercaptani etc. (HB din [7.8] şi [7.9]).

În tabelul 7.7. sînt trecute cele mai importante reacţii ale combinaţiilor carbonilice cu baze.

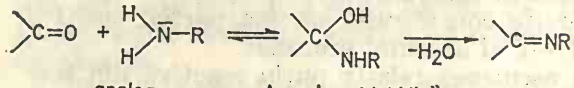
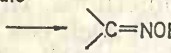
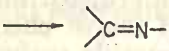
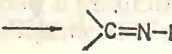
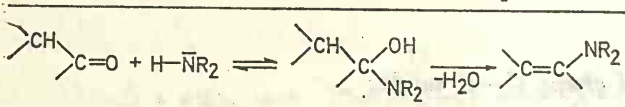
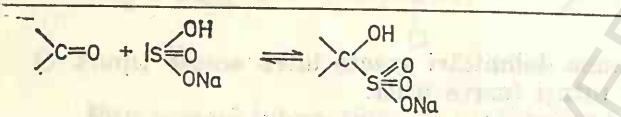
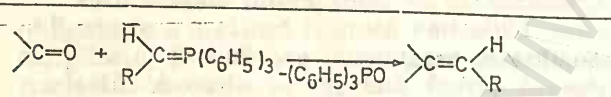
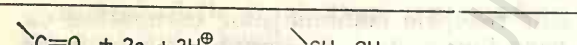
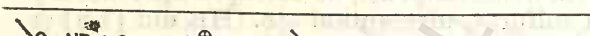
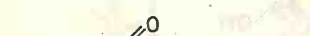
Reacţiile unor combinaţii carbonilice cu hidrocarburi aromatice ca baze au fost deja discutate în D.5 (Acilarea Friedel-Crafts, clormetilarea şi alte transformări)

Toate combinaţiile carbonilice, chiar şi cele heteroanaloage (nitrili, azometine), adiţionează bazele după o schemă unitară, formînd un produs intermediar identic (I în [7.8] şi [7.9]) :

Tabelul 7.7.
Reacţii importante ale derivaţilor carbonilici cu baze.

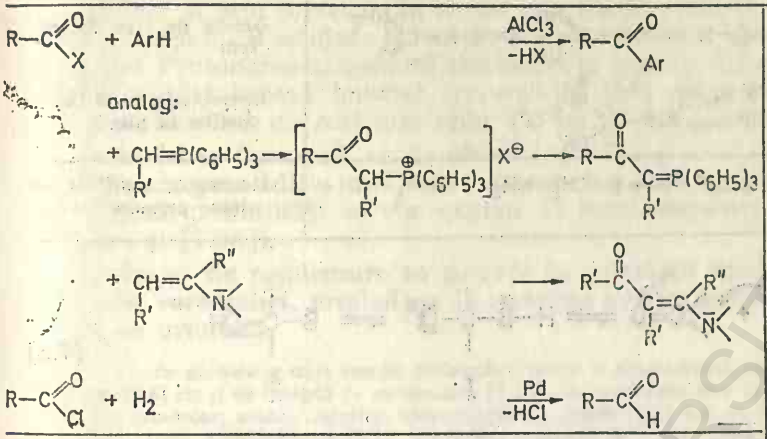
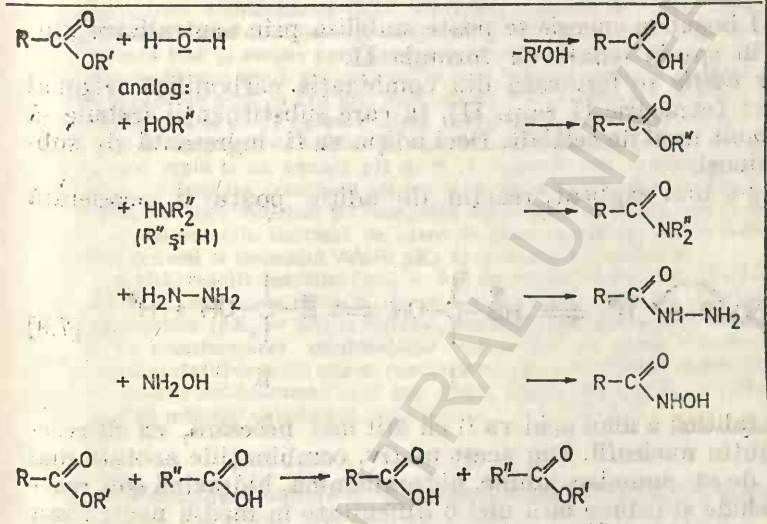
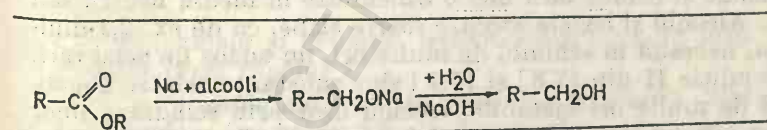
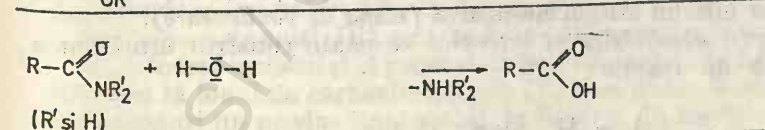
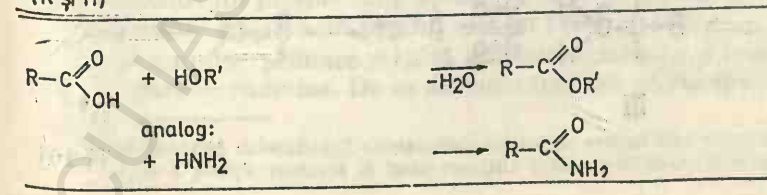
 aldehide, cetone	Hidraţi
 analog: 	Acetali şi cetali Mercaptali

Tabelul 7. 7 (continuare)

	Baze Schiff
analog: „Amoniac aldehidic"	
+ NH_2-OH 	Oxime
+ NH_2-NH-R 	Hidrazone (substit.)
+ $NH_2-NH-CO-NH_2$ 	Semicarbazone
	Enamine
	Combinaţii bisulfitice
	Reacţie Wittig
	Hidrogenare la alcooli
	Hidrogenare la amine; aminare reductivă a aldehidelor şi cetonelor
X = Halogen, aciloxi	Hidroliza halogenurilor şi anhidridelor de acid
analog:	
+ HOR'	Alcooliză la esteri
+ HNR'_2 (R' şi H)	Aminoliză la amide
+ NH_2OH 	Formarea acizilor hidroxamici
+ NH_2-NH_2	Obţinerea hidrazidelor de acizi
+	Obţinerea anhidridelor (mixte)

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabelul 7.7 (continuare)

	Acilarea Friedel-Crafts (vezi D. 5) Alchilarea fosfinalchenelor Acilarea enaminelor Reducerea Rosenmund a clorurilor de acizi la aldehide
	Hidroliza esterilor Alcooliză (transesterificarea componentei acide) Aminoliză la amide, hidrazide, acizi hidroxamici Acidoliza esterilor (transesterificarea componentei alcoolice)
	Reducerea Bouveault-Blanc
	Hidroliza amidelor de acizi
	Esterificarea acizilor carboxilici Amide din acizi carboxilici

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabelul 7.7 (continuare)

$R-C\equiv N + H-\bar{O}-H \rightleftharpoons R-C(=NH)-OH \rightleftharpoons R-C(=O)-NH_2$ analog: $+ HOR' \xrightarrow{+HCl} R-C(=\overset{\oplus}{N}H_2)-OR'\ Cl^{\ominus}$	Amide de acizi din nitrili Iminocteri prin adiția alcoolilor la nitrili
$R-C\equiv N + 4e + 4H^{\oplus} \longrightarrow R-CH_2-NH_2$	Reducerea nitrililor la amine primare

$$HB + >C=O \rightleftharpoons H-\overset{\oplus}{B}-\underset{|}{C}-\bar{O}|^{\ominus} \rightleftharpoons \bar{B}-\underset{|}{C}-\bar{O}H \qquad [7.8]$$

I II

Amfionul I bogat în energie se poate stabiliza prin neutralizare „internă" trecînd în specia redată cu formula II.

În *etapa de adiție* se formează din combinația carbonilică trigonal planară un aduct tetraedric (I resp. II), în care substituenții trebuie să se apropie mai mult unul de celălalt. Deci adiția va fi îngreuiată de substituenți voluminoși.

După cum s-a mai explicat, reacția de adiție poate fi accelerată de acizi:

$$HB + >C=O + H^{\oplus} \rightleftharpoons H\overset{\oplus}{B}-\underset{|}{C}-OH \rightleftharpoons \bar{B}-\underset{|}{C}-OH + H^{\oplus} \qquad [7.9]$$

I II

Acțiunea catalitică a unui acid va fi cu atît mai necesară, cu cît reactivul este mai puțin nucleofil. Din acest motiv, combinațiile azotate mai puternic bazice, de ex. amoniac, amine, hidroxilamină, hidrazină etc., reacționează cu aldehide și cetone fără nici o dificultate în mediu neutru sau chiar slab bazic. Alcoolii și bazele azotate foarte slabe, ca de ex. 2,4-dinitrofenilhidrazina, necesită în schimb, de multe ori, un adaos de acizi tari.

Produșii de adiție II din [7.8] și [7.9] sînt substanțe relativ bogate în energie, fiind de multe ori instabile, trecînd ușor prin scindarea unor grupări de atomi într-un sistem nesaturat *(etapa de condensare)*.

Pentru aducții *aldehidelor și cetonelor* se poate construi următoarea schemă generală de reacție:

$$\bar{B}-\underset{|}{C}-\bar{O}H + H^{\oplus} \rightleftharpoons \bar{B}-\underset{|}{C}-\overset{\oplus}{O}\begin{matrix}H\\H\end{matrix} \underset{+H_2O}{\overset{-H_2O}{\rightleftharpoons}} \bar{B}-\underset{|}{C}^{\oplus} \longleftrightarrow \overset{\oplus}{B}=C \equiv \overset{\oplus}{B}\!=\!C$$

II III IV

[7.10]

Produsul de adiție II se protonează de către un acid existent în soluție (eventual și prin solvent). În această moleculă coexistă doi centri bazici. Protonarea lui B conduce la *reacția inversă* (vezi [7.9]) și nu prezintă interes aici. Protonarea oxigenului hidroxilic, în schimb, duce la ionul oniu III, care se stabilizează imediat (reversibil), prin scindarea unei molecule de apă, la ionul de carbeniu-oniu IV cu sarcină pozitivă delocalizată [1]).

Astfel se formează, ca de obicei (vezi D.2 și D.3), prin cedarea unui proton sau prin adiția unei baze existente în soluție, produsul final neutru. Diferitele posibilități se vor explica la locul respectiv (de ex. [7.11], [7.13] și [7.23]).

Etapa de condensare se petrece în principiu analog și la *derivații acizilor carboxilici*, urmînd ca la anumite particularități să revină în cele ce urmează.

Viteza globală a unei reacții carbonilice poate fi determinată atît de către treapta de adiție [7.8] cît și de treapta de condensare [7.10]. În cazul reacțiilor cu reactanți puternic nucleofili (amoniac, amine alifatice, hidroxilamină), adiția [7.8] are loc rapid în mediu neutru și bazic, încît deshidratarea [7.10] va fi determinantă de viteză. Deoarece această etapă este întotdeauna catalizată de acid reacția se accelerează prin adaos de acid. Catalizatorul acid acționează însă și asupra partenerului nucleofil de reacție, ale cărui perechi libere de electroni se blochează mai mult sau mai puțin prin formare de sare. Această interacțiune are loc la concentrații de acid cu atît mai mici, cu cît mai puternică este baza care reacționează. Prin formarea sării se poate micșora viteza adiției [7.8] în așa măsură, încît acest pas poate deveni chiar și determinant de viteză. Se observă astfel, nu arareori, că o reacție carbonilică decurge mult mai rapid la un anumit *p*H decît în domeniu mai puternic acid sau mai puternic bazic. La acest *p*H optim, transferul are loc în etapa determinantă de viteză a reacției, unde, pe de o parte, este deja suficient de accelerată deshidratarea [7.10], iar, pe de altă parte, mai există încă o concentrație suficient de mare de componentă nucleofilă liberă, neprotonată. *p*H-ul este în general în domeniul valorii pK_a al reactantului nucleofil.

Astfel, reacția fenolului ($pK_a = 9{,}9$) cu formaldehidă (vezi D.5.1.7.4) este cea mai rapidă la *p*H = 10, dar scade rapid la *p*H-uri mai mari sau mai mici. Analog se modifică și reacția semicarbazidei ($pK_a = 3{,}6$) cu furfurol, respectiv acetonă, a cărei viteză este maximă la *p*H $\approx$ $\approx$ 4. La transformarea combinațiilor carbonilice în semicarbazone, clorhidratul semicarbazinei și acetatul de sodiu este un reactiv favorabil, clorhidratul singur fiind prea acid. În schimb, la 2,4-dinitro-fenilhidrazină mult mai slabă, acidul acetic ($pK_a = 4{,}76$) catalizează doar slab, însă acizii minerali catalizează puternic.

7.1.1. Reacțiile aldehidelor și cetonelor cu combinațiile aminice

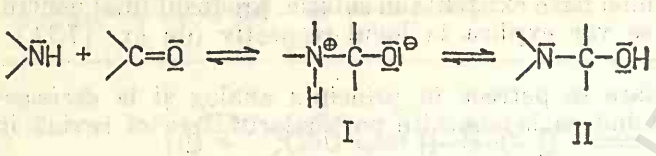
Aldehidele și cetonele reacționează ușor cu cele mai diferite baze azotate (vezi tabelul 7.7).

Cu reprezentanții cei mai puternic nucleofili, de ex. aminele primare și secundare (cu valori pK_a în domeniul 9—11), reacția are loc în general și fără adaos de acizi. Din motive bine cunoscute, produsul de adiție [7.11] II este foarte instabil și în general nu poate fi izolat. Acesta trece în decursul reacției în ionul de carbeniu-imoniu IV, care poate forma în cele mai diferite moduri un produs final stabil, în funcție de faptul dacă la atomul de azot se mai găsește un proton sau nu (vezi [7.11]).

Din amine primare rezultă *azometine*, numite și *baze Schiff*, din amine secundare — *enamine*. De ce aminele terțiare nu reacționează de loc?

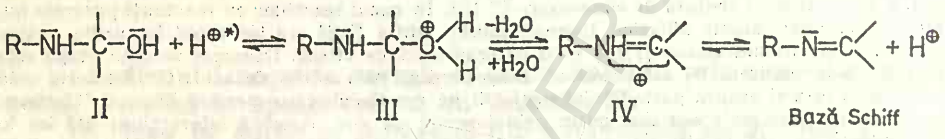
[1]) Datorită delocalizării electronilor, asemenea cationi sînt relativ săraci în energie, încît vor ocupa o poziție centrală la toate reacțiile carbonilice (de ex. vezi reacția Mannich, D.4.2.5).

De la atomul de azot din IV protonul scindează în mod normal mult mai uşor decît de la atomul de carbon din poziţia β (căutaţi să explicaţi !). Din acest motiv, aminele primare nici nu formează enamine în mod obişnuit. Dacă eliminarea de la atomul de carbon este favorizată, de ex. prin faptul că se poate forma un sistem de legături duble conjugate, se pot obţine enamine, din amoniac, respectiv amine primare; de ex. din amoniac şi esterul acetilacetic acidul aminocrotonic:



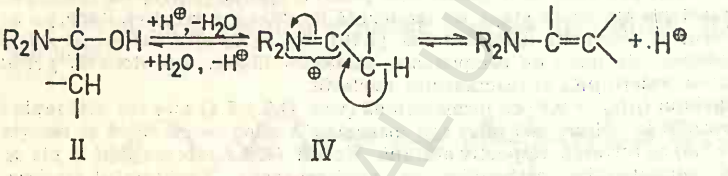
I II [7.11a]

Amină primară:

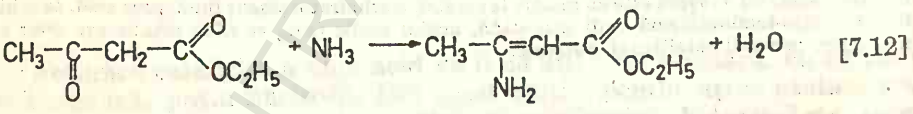


II III IV Bază Schiff [7.11b]

Amină secundară:

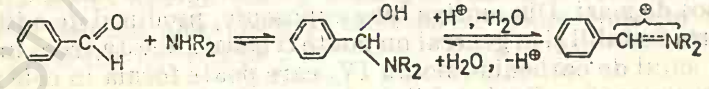


II IV [7.11c]

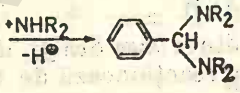


[7.12]

În reacţia aminelor secundare cu aldehide de tipul benzaldehidei sau formaldehidei, se exclud ambele posibilităţi de eliminare a unui proton. Astfel ionul de carbeniu-imoniu va adiţiona o a doua moleculă de amină, formîndu-se aşa-numiţii „aminali", prin analogie cu „acetali", de ex.:



[7.13]



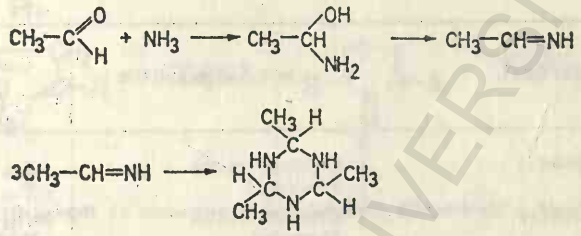
* protonarea la atomul de azot, care pare a fi favorizată, duce numai la reformarea componentelor iniţiale (vezi [7.9]).

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Aminalii aldehidelor alifatice elimină la temperatură ridicată un mol de amină și trec în enamine.

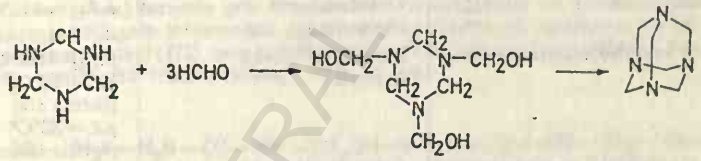
Azometinele aldehidelor cu anilină (anilii), respectiv a benzaldehidei cu amine primare, precum și oximele, fenilhidrazonele, semicarbazonele (vezi tabelul 7.7), azinele[1]) ș.a. se pot folosi pentru izolarea, purificarea și identificarea combinațiilor carbonilice. Să se formuleze prepararea combinațiilor amintite! De ce formarea *p*-nitro- și 2,4-dinitro-fenilhidrazonelor nu necesită adaos de acid?

Iminele (din aldehide și amoniac) și azometinele din aldehide alifatice și amine primare alifatice se polimerizează ușor, respectiv dau produși de condensare de tip aldolic (vezi D.7.2.3). Astfel, de exemplu imina acetaldehidei există ca trimer ciclic:



[7.14]

În cazul formaldehidei reacția de condensare a grupărilor amino cu alte molecule de aldehidă formică și amoniac merge mai departe pînă la formarea hexametilen tetraminei (urotropină):



[7.15]

Modul de lucru general pentru prepararea enaminelor (tabelul 7.16)

1 mol de combinație carbonilică se tratează cu 1,2 moli de amină, 0,2 g acid *p*-toluensulfonic (în cazul combinațiilor β-dicarbonilice se poate folosi drept catalizator cca 1 mol de acid formic 85%) și 200 ml toluen și se încălzește într-o instalație prevăzută cu separator de apă la reflux. În cazul aminelor gazoase se folosește pentru condensarea refluxului un refrigerent mai eficient, iar amina se introduce în balon printr-un tub lateral. Cînd nu se mai separă apă din reacție, soluția toluenică răcită se spală de două ori cu puțină apă, pentru înlăturarea acidului toluensulfonic, apoi se usucă pe sulfat de magneziu, se distilă solventul, iar reziduul se fracționează în vid.

---

[1]) $\rangle C{=}N{-}N{=}C\langle$, din hidrazină și doi moli combinație carbonilică

Prepararea poate fi realizată şi la scară semimicro. Se foloseşte în acest caz un separator de apă cu gradaţie mai fină (1—2 ml conţinut), de exemplu un extractor de tip Thielepape cu dispozitivul corespunzător (vezi fig. A.88), sau se renunţă la măsurarea apei de reacţie distilată azeotrop. Volumul solventului de antrenare a apei poate fi mărit în raport cu cantitatea introdusă.

Enamine din aldehide: DULOW, R., ELKIK, E., VEILARD, A., *Bull. Soc. chim. France*, **1960**, 1967.

Tabelul 7.16

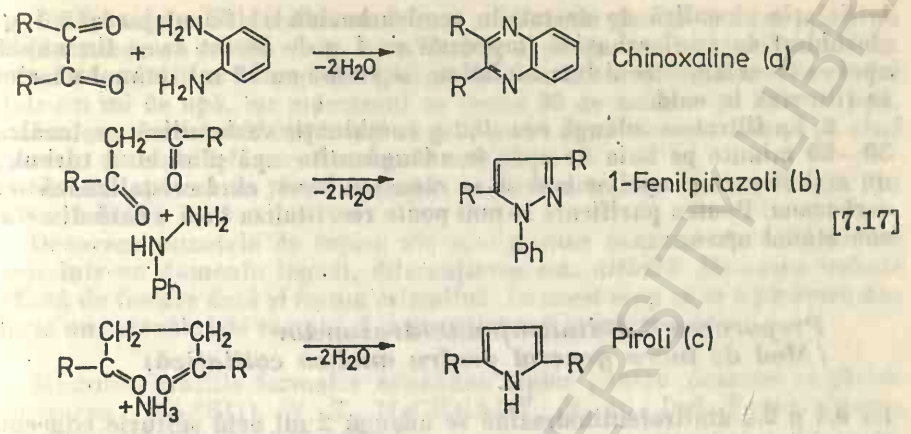
Enamine

Produs final	Substanţe iniţiale	Constante fizice	Randament, %
Pirolidin-ciclopentenă-(1)	Ciclopentanonă Pirolidină	$p.f._{10}$ 85°C; n_D^{20} =1,5150	75
Morfolin-ciclopentenă-(1)	Ciclopentanonă Morfolină	$p.f._{12}$ = 107°C n_D^{20} =1,5121	75
Pirolidin-ciclohexenă -(1)	Ciclohexanonă Pirolidină	$p.f._{12}$= 112°C n_D^{20} =1,5234	75
Morfolin-ciclohexenă-(1)	Ciclohexanonă Morfolină	$p.f._{10}$ =119°C n_D^{20} =1,5132	70
Piperidino-ciclohexenă-(1)	Ciclohexanonă Piperidină	$p.f._{11}$ =113°C n_D^{20} =1,5144	75
Esterul etilic al acidului β-aminocrotonic	Ester acetil-acetic Amoniac	$p.f._{15}$=105°C $p.t.$=18°C$_1$ (forma *cis*) $p.t.$=32°C^0 (forma *trans*)	85
Esterul etilic al acidului β-metilaminocrotonic	Ester acetil-acetic Metilamină	$p.f._{16}$=106°C n_D^{20} =1,5071	85
Esterul etilic al acidului β-dimetil aminocrotonic	Ester acetil-acetic Dimetilamină	$p.f._{10}$=122°C n_D^{20} =1,5227	70
Esterul etilic al acidului β-anilinocrotonic	Ester acetil-acetic Anilină	$p.f._{0,1}$ =99°C n_D^{20} =1,5822	80
Esterul etilic al acidului β-benzilaminocrotonic	Ester acetil-acetic Benzilamină	$p.f._{0,5}$=140°C $p.t.$=21°C[1]) (forma cis) $p.t.$=81°C (forma *trans*)	80
2-Amino-penten-(2)-onă-(4)	Acetilacetonă Amoniac	$p.f._{15}$=114°C $p.t.$=39°C	70
2-Benzilamino-penten-(2)-onă-(4)	Acetilacetonă Benzilamină	$p.f._{17}$=183°C $p.t.$ = 24°C	80

[1] La distilare se formează forma modificată cu punct de topire jos, care prin şedere se transformă în forma cu punct de topire mai ridicat.

Prepararea azometinelor sau enaminelor joacă un rol important la sintezele combinaţiilor organice (vezi şi [7.102]). Se pot obţine după pro-

cedeul descris aici combinații ciclice cu azot care conțin de asemenea grupări azometinice sau enaminice.

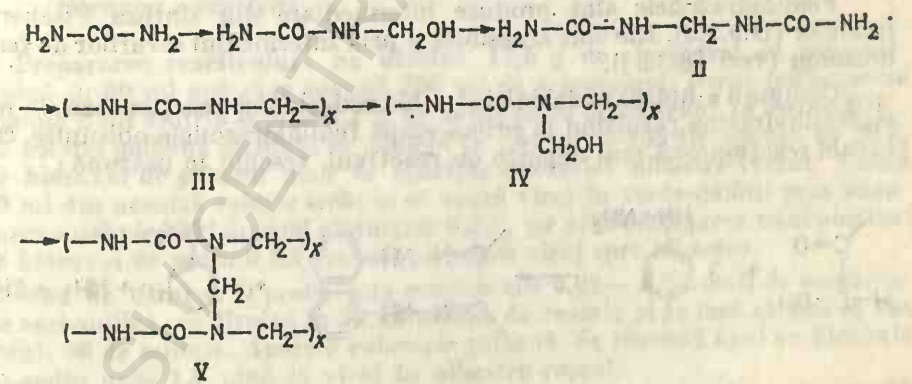


[7.17]

Aceste reacții permit de asemenea și identificarea diferențiată a combinațiilor 1,2-, 1,3- și 1,4-dicarbonilice.

Documentați-vă despre sinteza Hantzsch a tiazolilor pornind de la amidele acizilor tiocarboxilici și aldehidele α-halogenate!

Produșii de condensare ai aldehidelor cu amoniac sau amine primare, în frunte cu hexametilentetramină, prezintă o importanță tehnică ca acceleratori de vulcanizare și la fabricarea rășinilor fenol-formaldehidice (vezi D.5.1.7.4). Sînt de asemenea foarte importante și masele plastice (aminoplastele) formate prin condensarea formaldehidei cu ureea, respectiv melamina. Se formează mai întîi prin intermediul așa-numitelor combinații metilolice (de ex. metilolureea ([7.18], I), polimeri liniari (III), care reacționează mai departe cu formaldehidă formînd polimeri cu structura ramificată tridimensională (V), de ex.:



[7.18]

Semicarbazonele, fenilhidrazonele substituite, anilii și numeroase oxime sînt combinații bine cristalizabile, greu solubile de obicei în apă, motiv pentru care pot servi mai ales la caracterizarea analitică respectiv la izolarea aldehidelor și cetonelor.

Prepararea semicarbazonelor (Mod de lucru general pentru analiza calitativă)

1. Soluție alcoolică de acetat de semicarbazidă [1]: Se mojarează 1 g de clorhidrat de semicarbazidă împreună cu 1 g de acetat de sodiu anhidru, apoi se trece amestecul într-un balon, se fierbe cu 10 ml etanol absolut și se filtrează la cald.

2. La filtrat se adaugă cca 0,2 g combinație carbonilică, se încălzește 30—60 minute pe baia de apă, se adaugă atîta apă pînă cînd turbulența nu mai dispare și apoi se lasă să se răcească încet, cînd cristalizează semicarbazona. Pentru purificare se mai poate recristaliza încă o dată din etanol sau etanol apos.

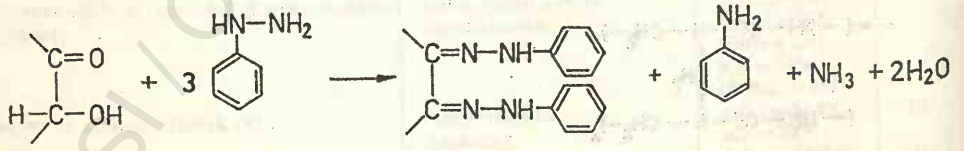
Prepararea 2,4-dinitrofenilhidrazonelor (Mod de lucru general pentru analiza calitativă)

La 0,4 g 2,4-dinitrofenilhidrazină se adaugă 2 ml acid sulfuric concentrat și apoi sub agitare sau scuturare, se adaugă 3 ml de apă în picături. La soluția caldă se adaugă 10 ml alcool etilic 95%. La această soluție proaspăt preparată se adaugă cca 1 ml dintr-o soluție etanolică 10—20% a combinației carbonilice. După 5 pînă la 10 minute precipită de regulă hidrazona (uneori trebuie lăsat să stea peste noapte). 2,4-Dinitrofenilhidrazona precipitată se filtrează, se spală bine cu apă și se recristalizează din acetat de etil, dioxan, respectiv dioxan/apă sau alcool.

În cazul dinitrofenilhidrazonelor avem uneori stereoizomeri, care prezintă puncte de topire diferite și de care trebuie ținut cont la comparația cu valorile din literatură.

Fenilhidrazonele sînt produse intermediare din sinteza Fischer a indolilor (D.9.2.2). Ele sînt accesibile și prin intermediul sărurilor de fenildiazoniu (vezi [8.3.3]).

Compușii α-hidroxialdehidici și α-hidroxicetonici reacționează la rece cu fenilhidrazina rezultînd în prima etapă fenilhidrazonele obișnuite, care la cald reacționează mai departe cu reactivul, trecînd în osazone:



[7.19]

Formarea de osazone se utilizează în genere pentru separarea și caracterizarea zaharurilor. De ce se obține aceeași osazonă de la glucoză, manoză și fructoză?

[1]) De ce se folosește acetatul de semicarbazidă și nu direct clorhidratul?

Obținerea osazonelor
(Mod de lucru general pentru analiza calitativă)

Se agită 0,5 ml fenilhidrazină cu 0,5 ml acid acetic glacial în 2 ml apă pînă la obținerea unei soluții clare, rezultînd de fapt acetatul de fenilhidrazină. La această soluție se adaugă 0,2 g din zaharida în cauză dizolvată la rîndul ei într-un ml de apă, iar amestecul se fierbe 30 de minute pe baia de apă. Osazonele monozaharidelor încep să se depună după un scurt timp, pe cînd osazonele dizaharidelor se formează mai încet.

Se lasă apoi să se răcească încet, se filtrează și se recristalizează din apă sau alcool.

Deoarece punctele de topire ale mai multor osazone de zaharuri se găsesc într-un domeniu îngust, diferențierea este dificilă. De aceea trebuie studiată de fiecare dată și forma cristalină. În acest scop se ia o picătură din soluția amestecului de reacție și se examinează la microscop.

Microfotografiile formelor cristaline tipice pentru osazone se găsesc în lucrarea: HASSID, W. Z., McCREADY, R. M., *Ind. Engng. Chem., anal. Edit.* 14 (1942), 683—686.

Oximele au puncte de topire mai joase încît se pretează mai puțin la caracterizarea combinațiilor carbonilice. Constituie însă produși de plecare importanți pentru transpoziția Beckmann (vezi D.9.1.2.4.). Formarea de oxime este utilizată și la dozarea cantitativă a aldehidelor și cetonelor, prin titrarea acidului clorhidric format în reacție.

$$>C=O + \overset{\oplus}{N}H_3OHCl^{\ominus} \longrightarrow >C=NOH + H_2O + HCl \qquad [7.20]$$

Determinarea cantitativă a aldehidelor și cetonelor reactive[1])
(titrarea oximică)

1. Prepararea reactivului: Se dizolvă 17,5 g de clorhidrat de hidroxilamină în 50 ml apă și se adaugă 200 ml de *n*-propanol. Drept indicator se adaugă 2 ml dintr-o soluție 0,1% de albastru de brom-fenol în alcool 20%. La soluția galbenă obținută se adaugă în picături o soluție apoasă de 20% de hidroxid de potasiu pînă la apariția colorației albastre-verzui. Luînd 20 ml din această soluție trebuie să apară viraj în verde-gălbui prin adăugarea unei picături de acid clorhidric 0,5*N*, iar prin adăugarea unei picături de hidroxid de sodiu 0,5*N* trebuie să apară viraj spre albastru.

2. Mod de titrare: O probă care conține cca 0,02— 0,03 moli de combinație carbonilică se dizolvă în 50 ml soluție de reactiv și se lasă să stea în vas închis 30 de minute. Apare o colorație galbenă. Se titrează apoi cu hidroxid de sodiu apos 1*N* pînă la viraj în albastru-roșcat.

Uneori acest viraj nu este destul de net, de aceea se face și o probă martor. Se tratează 50 ml din soluția de reactiv cu apă în cantitate aproximativ egală cu cea de hidroxid de sodiu consumată mai sus și se titrează cu hidroxid de sodiu 1*N* pînă la aceeași colorație. Acest consum de hidroxid de sodiu se scade din consumul de la titrarea probei.

[1]) vezi HOUBEN-WEYL, vol. II (1973), p. 458.

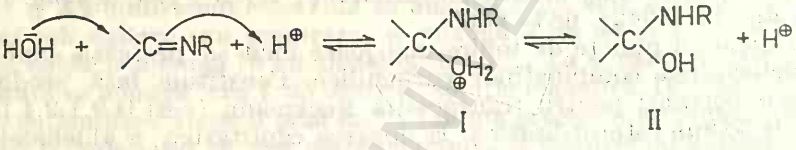
3. Calcul:

$$\%\ \text{combinație carbonilică} = \frac{n \cdot M}{a \cdot 10}$$

unde: n = diferența dintre titrarea probei și titrarea probei martor cu NaOH $1N$
M = masa moleculară a combinației carbonilice
a = cantitatea probei în g.

Așa cum rezultă din ecuație această metodă se poate folosi și pentru determinarea masei moleculare (greutatea echivalentă).

În soluții apoase de acizi, azometinele, oximele, hidrazonele, enaminele etc. pot hidroliza, dînd reacția inversă formării lor (vezi [7.11]). Saponificarea se poate considera și ca o adiție de apă catalizată de acizi, la o combinație carbonilică heteroanaloagă:



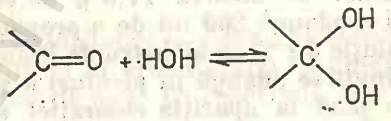
[7.21]

I II

[7.21, II] este identic cu [7.11, II].

7.1.2. Reacțiile aldehidelor și cetonelor cu apă și alcooli

În reacția aldehidelor și cetonelor cu apa nu există vreo altă posibilitate de stabilizare a produșilor primari de adiție („hidrați") decît descompunerea lor în componente:



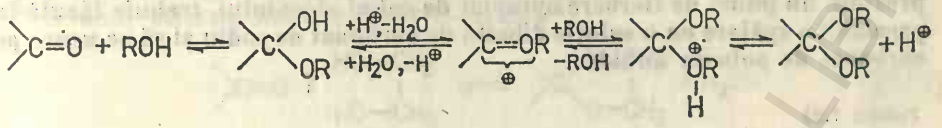
[7.22]

Echilibrul este în general mult deplasat spre stînga, și anume cu atît mai mult, cu cît este mai redusă reactivitatea combinației carbonilice, adică, cu cît este mai mică sarcina parțială pozitivă la atomul de carbon carbonilic. Din acest motiv aldehidele, spre deosebire de cetone, există în soluție apoasă parțial sub formă hidratată sau chiar și într-o măsură mai mare, cum este formaldehida foarte reactivă. Diolii geminali nu se pot izola, de regulă, la fel ca și combinațiile aminohidroxilice ([7.11], II).

Grupările cu efect $-I/-M$ măresc reactivitatea combinației carbonilice și favorizează astfel formarea hidraților, în așa măsură uneori, încît aceștia devin stabili și izolabili, de ex. la cloral, acid glioxilic, acid mezoxalic (vezi tabelul 6.19), ninhidrină. Să se discute exemplele! Care din grupările carbonil din ninhidrină se hidratează?

Aceleași considerente sînt valabile și pentru stabilitatea combinațiilor aminohidroxilice și a semiacetalilor (vezi mai jos). Se cunoaște astfel compusul „aldehid-amoniac" al cloralului, iar esterii acidului glioxilic și cloralul dau semiacetali stabili.

Aldehidele și cetonele formează cu alcoolii *semiacetali* ([7.23], I), de multe ori chiar și fără adaos de catalizator acid, conform schemei generale de adiție. În prezența acizilor puternici, reacția decurge mai departe la *acetal* (din aldehidă), respectiv *cetal* (din cetone):



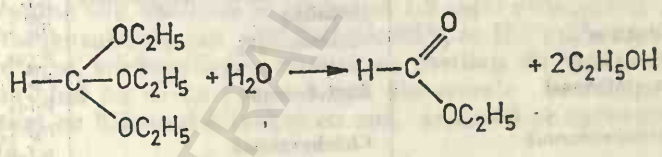
I II III

[7.23]

Această reacție este comparabilă cu formarea aminalilor [7.13].

Ar fi de așteptat și aici o stabilizare a ionului de carbeniu-oxoniu II într-un eter enolic analog cu formarea de enamine [7.11b], însă aceasta nu are loc de regulă, deoarece alcoolul este o bază prea slabă, incapabilă să declanșeze eliminarea unui proton de la atomul de carbon beta al combinației carbonilice[1]).

Acetalizarea combinațiilor carbonilice cu alcooli monovalenți în prezența acizilor minerali anhidri reușește cît de cît bine numai în cazul aldehidelor, unde echilibrul este deplasat destul de mult spre dreapta. Cetonele dau această reacție cu randamente slabe sau deloc. (Să se explice acest fapt!) Pentru a deplasa echilibrul trebuie adăugați agenți care leagă apa. La prepararea dietilacetalilor se recomandă mai ales ortoformiatul de etil care însuși constituie un acetal hidrolizabil (al unui ester carboxilic):



[7.24]

În cazul preparării dimetilacetalilor se poate adăuga dimetilsulfitul ca acceptor de apă. La saponificarea acestui ester foarte sensibil față de acțiunea apei, se formează bioxid de sulf, astfel încît scindarea esterică este ireversibilă.

La acetalizarea combinațiilor carbonilice α,β-nesaturate trebuiesc respectate condiții specifice, deoarece alcoolul se poate adiționa ușor la dubla legătură reactivă, formîndu-se combinații β-alcoxi-carbonilice.

Mod de lucru general pentru prepararea dietilacetalilor (Tabelul 7.25)

La soluția obținută la cald a 1 g de azotat de amoniu în 0,2 moli etanol absolut se adaugă 0,2 moli de aldehidă sau cetonă și 0,2 moli ortoformiat de etil și după o agitare puternică se lasă să stea în absență de umiditate.

[1]) Enoleterii, în schimb, se pot obține prin scindare acidă de alcool din acetali (vezi tab. 3.30) și prin adiție de alcool la acetilene (vezi tab. 4.49).

Timpul de reacție la aldehide este de 6—8 ore. În cazul cetonelor se folosește în locul azotatului de amoniu, 0,1 ml HCl concentrat și se lasă să stea 16 ore.

Se filtrează apoi sarea, se alcalinizează cu piperidină sau pirolidină și se distilă pe o coloană cînd iese mai întîi esterul formic. Deoarece acetalul prezintă un punct de fierbere apropiat de cel al alcoolului, trebuie făcută în prealabil o spălare cu o soluție diluată de carbonat de sodiu și să se usuce pe carbonat de potasiu anhidru.

Tabelul 7.25

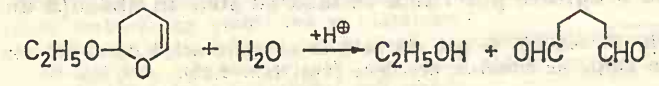
Dietilacetalii cu esteri trietilici ai acidului ortoformic

Produs final	Substanța inițială	Constante fizice	Randament %
Dietilacetalul aldehidei acetice [1])	Aldehidă acetică	*p.f.* 102°C n_D^{20} 1,3808	64
Dietilacetalul aldehidei propionice[1])	Aldehidă propionică	*p.f.* 123°C n_D^{20} 1,3897	70
Dietilacetalul aldehidei butirice	Aldehidă butirică	*p.f.*114°C n_D^{20} 1,3965	75
Dietilacetalul benzaldehidei	Benzaldehidă	$p.f._{12}$ 97°C n_D^{20} 1,4800	95
Dietilacetalul acroleinei	Acroleină	*p.f.* 123°C n_D^{20} 1,4012	75
Dietilacetalul aldehidei crotonice	Aldehidă crotonică	*p.f.* 146°C n_D^{20} 1,4097	65
Dietilacetalul aldehidei tiglinice	2,3-Dimetilacroleină (aldehidă tiglinică)	*p.f.* 159°C n_D^{20} 1,4233	79
Hexanon-(2)-dietil-cetal	Hexanonă-(2)	$p.f._{18}$ 69°C n_D^{25} 1,4087	75
Dietilcetalul acetofenonei	Acetofenonă	$p.f._{12}$ 112°C n_D^{20} 1,4805	90
Dietilcetalul ciclohexanonei	Ciclohexanonă	$p.f._{13}$ 73°C n_D^{20} 1,4440	95

[1]) Alcoolul se îndepărtează (vezi mod de lucru)

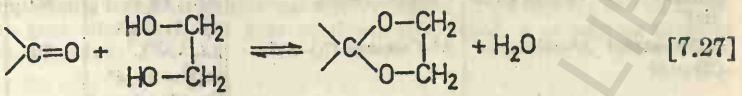
Deoarece în cazul echilibrelor, același catalizator accelerează reacțiile în ambele direcții, acetalii și cetalii se pot scinda ușor cu acizi diluați în produșii lor de plecare ([7.23]). Hidroliza — mai ales în cazul acetalilor și cetalilor care se obțin greu — are loc foarte ușor, încît acești acetali și cetali sînt de multe ori atît de sensibili față de apă, încît pot fi utilizați chiar drept acceptori de apă în unele reacții chimice. Acetalii formaldehidici sînt în schimb relativ stabili la hidroliză.

În mediu acid, și enoleterii se pot hidroliza ușor. Să se formuleze reacția analog cu [7.11c] (vezi și [4.50]). Enoleterii ciclici : dihidropiranul (vezi [9.14]) și alcoxidihidropiranul (vezi tabelul 4.70) generează astfel aldehida δ-hidroxivalerianică respectiv dialdehida glutarică :



[7.26]

Acetalii sînt în schimb stabili în mediu alcalin (de ce?). Sînt foarte stabili față de reactivi alcalini și oxidanți și depășesc în această privință mult combinațiile carbonilice, astfel încît formarea de acetali este folosită pentru blocarea temporară a funcției carbonilice. În acest scop se preferă, mai nou, etilenacetalii, respectiv—cetalii [1]:



[7.27]

Echilibrul de acetalizare este mult mai favorabil în cazul acestor cetali respectiv acetali ciclici, decît în cazul combinațiilor carbonilice cu monoalcooli.

Aceasta se manifestă și în stabilitatea lor mare față de hidroliză.

Prepararea 1,3-dioxolanilor (vezi tabelul 7.28) se realizează de obicei prin îndepărtarea azeotropă a apei de reacție. Nu mai puțin ușor ca și cetonele simple reacționează și cetoacizii, cetoesterii, aminocetonele (sub formă de clorhidrat), hidroxicetonele și cetonele α-halogenate.

Agentul de antrenare se alege în funcție de temperatura de reacție, precum și în funcție de punctul de fierbere a substanței care urmează a fi acetalizată. Astfel se poate transforma chiar și acetona în dioxolan, dacă se folosește clorura de metilen ca agent de antrenare și dacă se mai introduce o coloană între separatorul de apă și balonul de reacție.

Mod de lucru general pentru prepararea etilenacetalilor și cetalilor (dioxolani; tabelul 7. 28).

1 mol de cetonă sau aldehidă se fierbe cu 1,2 moli etilenglicol pur și 0,1 g de acid *p*-toluensulfonic sau acid fosforic 85% în 150 ml benzen sau toluen, xilen, cloroform, tricloretilenă, clorură de metilen cu separator de apă la reflux, pînă cînd nu se mai separă apă din reacție. Se răcește amestecul, se spală atent cu hidroxid diluat și cu apă, se usucă pe carbonat de potasiu și se distilă.

Prepararea se poate efectua și la scară semimicro (vezi și D.7.1.1.; prepararea enaminelor).

Tabelul 7.28

Etilenacetali și cetali (dioxolani)

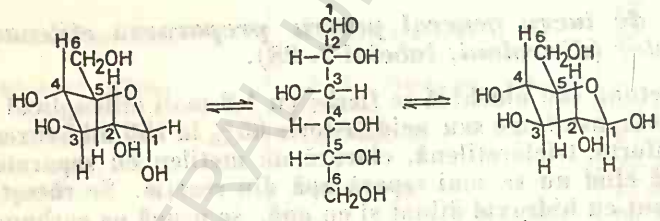
Produsul final	Substanța inițială	Constante fizice	Randament %	Observații
Etilenacetalul benzaldehidei	Benzaldehidă	$p.f._{14}$ 110°C n_D^{20} 1,5267	90	
Etilenacetalul *m*-nitro-benzaldehidei	*m*-Nitrobenzaldehidă	*p.t.*58°C (A)	95	Se vehiculează cu xilen; cristalizează direct din soluția spălată și evaporată prin răcire la 0°C.
Etilencetalul ciclopentanonei	Ciclopentanonă	$p.f._{18}$ 57°C n_D^{20} 1,4481	90	

[1]) Etilenacetalii respectiv cetalii se mai denumesc și 1,3-dioxolani. Ei rezultă din compușii carbonilici și etilenglicol.

Tabelul 7.28 (continuare)

Etilencetalul ciclohexanonei	Ciclohexanonă	$p.f._{16}$ 73°C n_D^{20} 1,4583	90	
Etilencetalul Δ^5-colesten-(3)-onei	Δ^4-Colesten-(3)-onă	$p.t.$ 135°C $[\alpha]_D^{30}$ −31,4° (în cloroform)	80	
Etilencetalul metiletilcetonei	Metiletilcetonă	$p.f.$ 116°C n_D^{20} 1,4097	90	Se vehiculează cu clorură de metilen
Etilencetalul 2,2-dimetilbutanonei-(3)	2,2-Dimetilbutanonă (Pinacolonă)	$p.f.$ 147°C n_D^{20} 1,4236	90	
Etilencetalul oxidului de mesitil	Oxid de mesitil	$p.f.$ 156°C n_D^{20} 1,4396	85	
Etilencetalul esterului etilic al acidului acetilacetic	Esterul etilic al acidului acetilacetic	$p.f._{17}$ 100°C n_D^{20} 1,4326	87	Reacția cu clorură de fier trebuie să fie negativă

Acetalii sînt foarte răspîndiți în natură. Astfel monozaharidele există sub formă de semiacetali, care, în funcție de mărimea ciclului format la acetalizare, se numesc piranoze sau furanoze (vezi D.6.5.2.). Prin formarea de acetal se formează doi stereoizomeri deoarece atomul de carbon 1 devine chiral (asimetric)[1,2], de ex.:

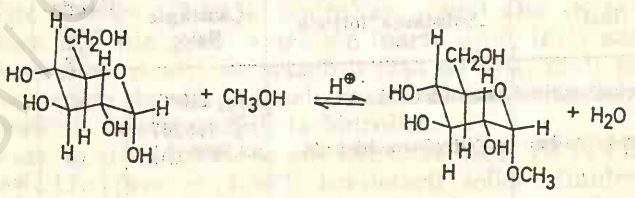


[7.29]

α - *D* - Glucoză β - *D* - Glucoză

Configurația grupării hidroxilice de la atomul de C 1 se poate determina prin esterificare cu acid boric (vezi și [2.34]).

La tratarea monozaharidelor cu alcooli în prezența acizilor, se obțin acetali ciclici, care se denumesc glicozide, de ex.:



[7.30]

α - *D* - Metilglucozid

[1]) În formula de conformație a glucozei, toate grupele mari (OH, CH_2OH) de la atomii de C 2—5 sînt aranjate ecuatorial; grupa OH de la atomul de C 1 se găsește axial la α-glucoză, iar la β-glucoză ecuatorial!

[2]) A se informa despre mutarotație!

BCU IAȘI CENTRALA UNIVERSITY LIBRARY

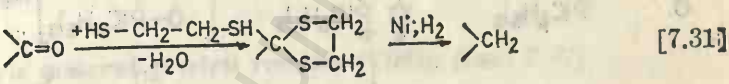
Dacă alcoolul de acetalizat este el însuşi un zahăr, atunci se formează di-, tri- respectiv polizaharidele. A se informa despre structura zaharozei (zahăr de trestie sau de sfeclă) şi lactozei (zahărul din lapte) ! De ce zahărul de trestie este un zahăr nereducător şi de ce nu dă reacţiile carbonilice? A se informa de asemenea despre formarea maltozei şi celobiozei prin hidroliză blîndă a amidonului respectiv a celulozei, precum şi despre obţinerea tehnică a glucozei din amidon şi „zaharificarea lemnului" !

Obţinerea de importanţă tehnică a acidului ascorbic (vitamina C) din sorboză este un exemplu pentru protejarea grupărilor hidroxilice prin cetalizare cu acetonă. A se informa dintr-un manual despre acest procedeu !

7.1.3. Reacţiile aldehidelor şi cetonelor cu obţinere de mercaptali şi combinaţii bisulfitice.

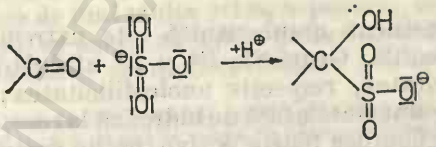
Analog cu formarea acetalilor, aldehidele şi cetonele reacţionează cu mercaptani formînd *mercaptali* $>C(SR)(SR)$. Adiţia decurge considerabil mai uşor decît cu alcooli din cauza nucleofilicităţii mai mari a reactivului (vezi D.2.2.4.), pe cînd, invers, hidroliza se poate realiza cu dificultate. Cu tioglicol se formează de ex. tioetilencetalii (ditiolanii) cu mare uşurinţă, astfel încît nu este necesară distilarea azeotropă.

Reacţia prezintă importanţă la reducerea blîndă a cetonelor la hidrocarburi, realizabilă din ditiolani sub acţiunea nichelului Raney (cu hidrogen adsorbit):



[7.31]

Aldehidele şi o serie de cetone formează cu soluţie apoasă concentrată de bisulfit de sodiu aşa-numitele *combinaţii bisulfitice*, de exemplu:



[7.32]

Reacţia nu este dată de aldehidele şi cetonele steric împiedicate cît şi de cetonele aromatice. În bisulfitul alcalin, atomul de sulf are caracter nucleofil mai pronunţat încît formează sărurile de sodiu ale acizilor α-hidroxisulfonici. Fiind săruri, aceste combinaţii sînt în general uşor solubile în apă, însă mai greu solubile în leşia de bisulfit şi în alcool şi practic insolubile în eter.

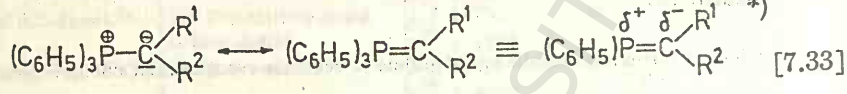
Formarea combinaţiilor bisulfitice se foloseşte deseori pentru separarea, respectiv purificarea, aldehidelor şi cetonelor (vezi de ex. tabelul 5.51 şi D.6.2.2.).

Compuşii de adiţie se pot scinda uşor prin încălzire cu soluţie de hidroxid de sodiu sau acid diluat. În acest caz trebuie ţinut cont de sensibilitatea unor combinaţii carbonilice la acţiunea alcaliilor, respectiv acizilor, se recomandă de exemplu antrenarea imediată a aldehidei formate cu vapori de apă.

7.1.4. Reacţiile aldehidelor şi cetonelor cu fosfinalchene (Reacţia Wittig)

Considerentele de pînă acum se pot extinde şi asupra combinaţiilor care posedă centrul lor bazic la atomul de carbon. Este vorba în primul rînd de carbanioni, care se formează în amestecul de reacţie printr-un echilibru deplasat cu o bază auxiliară; reacţii de acest fel sînt tratate explicit în D.7.2.

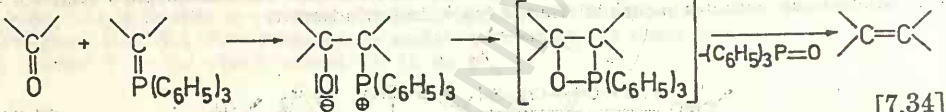
Se cunosc însă substanţe, care, fără să existe sub formă de ioni, posedă un centru de reacţie foarte nucleofil la atomul de carbon. În această categorie intră fosfinalchenele, al căror caracter nucleofil se poate ilustra foarte clar prin formulele [7.33], III:



[7.33]

I II III

Cu aldehide sau cetone, *trifenil*fosfinalchenele cele mai des întrebuinţate dau prin intermediul unui produs betainic [7.34], I, o olefină şi trifenilfosfinoxid (reacţia Wittig, vezi tab. 7.37):



[7.34]

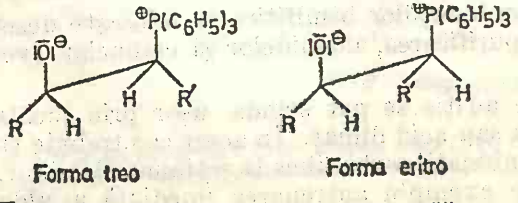
I II

În această reacţie legătura dublă C=C se formează exclusiv în locul grupării carbonil iniţiale fără să aibă loc vreo izomerizare.

Reactivitatea fosfinalchenelor este diferită şi depinde în principiu de substituenţii de la carbonul enic şi într-o anumită măsură şi de cei de la fosfor.

Trifenilfosfinmetilena nesubstituită este extrem de reactivă, instabilă şi foarte nucleofilă. Grupările R^1 şi R^2 atrăgătoare de electroni din [7.33] reduc bazicitatea, respectiv nucleofilicitatea; astfel, de exemplu, fosfinacilmetilenele sînt stabile faţă de hidroliză la rece, ele reacţionînd numai cu combinaţiile carbonilice foarte active, ca de exemplu benzaldehida. A se formula hidroliza! Din cele spuse trebuie reţinut pentru efectuarea practică a reacţiei cu ilide, necesitatea excluderii umidităţii şi a oxigenului din aer. În ce condiţii s-ar putea prepara în schimb o alchilenă de acil-trifenilfosfoniu din sarea corespunzătoare de fosfoniu?

În reacţia unei aldehide cu o trifenilfosfinalchenă se formează ca treaptă intermediară fie o betaină *eritro*, fie o betaină *treo*:



[7.35]

*) Forma I este de „fosforilidă" iar forma II de „fosforilenă"

Precum se vede, din forma *treo* prin eliminarea trifenilfosfinoxidului rezultă olefina *trans*, iar din forma *eritro*, combinația *cis*.

În cazul normal se formează betainele *treo*[1]) și *eritro* în cantități egale. Însă prin alegerea substituenților sau a condițiilor de reacție, se poate obține preferențiat olefina *cis* sau *trans*[2]).

Mod de lucru general pentru obținerea ilidelor reactive

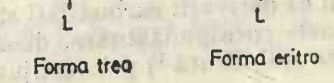
0,2 moli hidrură de sodiu[3]) se decantează de pe cicloheXan într-un balon cu trei gîturi și se spală de mai multe ori cu *n*-pentan. Balonul este prevăzut cu o piesă de legătură cu două gîturi încît să aibă adaptat un refrigerent cu reflux, agitator KPG (pentru cantități mai mici este suficient și un agitator magnetic), o pîlnie de picurare cu egalizator de presiune și tub cu robinet pentru purjare de gaz inert. Balonul se evacuează de mai multe ori și se umple cu azot purificat uscat (ventil Bunsen!).

Refrigerentul este închis cu un numărător de bule umplut cu dimetilsulfoxid; curentul de azot se reglează astfel, încît să se numere 20—30 de bule/minut. Din pîlnia de picurare se adaugă apoi sub agitare 100 ml dimetilsulfoxid[3]) bine uscat și apoi se încălzește pe baie pînă la 80°C, pînă la terminarea degajării de H_2 (cca 45 de minute). Se răcește în baia de gheață și se adaugă 0,2 moli din halogenura de fosfoniu anhidră, dizolvată în 200 ml dimetilsulfoxid. După o agitare de 10 minute la temperatura camerei, soluția este gata de întrebuințare.

Mod de lucru general pentru reacția Wittig (tab. 7.37)

La soluția proaspăt preparată de ilidă se adaugă cantitatea echimolară de combinație carbonilică purificată; substanțele de plecare solide se dizolvă în puțin dimetilsulfoxid. Apoi se finalizează reacția prin agitare și eventual încălzire (vezi tabelul). Pentru prelucrare se toarnă amestecul de reacție în 300 ml apă, se extrage de mai multe ori cu *n*-pentan, se spală fazele pentanice încă o dată cu apă, se usucă pe sulfat de sodiu, se distilă solventul și se purifică prin recristalizare, sublimare, distilare sau cromatografie.

[1]) La compuși cu doi atomi de carbon chirali (asimetrici) în poziție învecinată, cele două perechi de forme R, R/S, S și R, S/S, R sînt în relație de diastereoizomerie (vezi F. Badea și F. Kerek, „Stereochimie", Ed. științifică, București, 1974). Acești diastereoizomeri se notează *treo* (treoza naturală) dacă la combinația stabilă, antiperiplanară a grupelor voluminoase (L), cele cu volum mediu (M) și separat cele cu volum redus (S) sînt în conformații apropiate (sinclinal). Cealaltă formă se notează prin analogie cu eritroza cu prefixul *eritro* și la care grupele M și S sînt în conformații antiperiplanare (vezi și fig.). De notat însă că simbolizarea riguroasă a configurației se realizează după convenția Cahn-Ingold-Prelog cu simbolurile R și S.



Forma treo Forma eritro

[7.36]

[2]) SCHLOSSER, M., CHRISTMANN K. F., *Liebigs Ann. Chem.*, *708*, (1967), 1.
[3]) vezi anexa cu reactivii.

Tabelul 7.37

Olefine prin Reacția Wittig

Produs final	Substanța inițială	Constante fizice	Randament %	Condiții de reacție
Metilen-ciclohexan	Ciclohexanonă Trifenilfosfinmetilenă	*p.f.* 103°C n_D^{20} 1,4516	85	30 de min. la temperatura camerei
Stiren	Benzaldehidă Trifenilfosfinmetilenă	*p.f.* 152°C	70	1 oră la 65°C
α-Metilstiren	Acetofenonă Trifenilfosfinmetilenă	*p.f.* 162°C n_D^{20} 1,5360	75	1 oră la 65°C
1-Fenil-butadienă-(1,3)	Aldehidă cinamică Trifenilfosfinmetilenă	*p.f.*$_{11}$ 78°C	60	1 oră la temperatura camerei; apoi 2 ore la 60°C; pentru distilare și păstrare se adaugă hidrochinonă
1,1-Difenil-etenă	Benzofenonă Trifenilfosfinmetilenă	*p.f.*$_{1,5}$ 100°C *p.t.* 6°C	80	1 oră la temperatura camerei
1,1-Bis-(*p,p*-dimetilaminofenil)-etenă	Cetona lui Michler Trifenilfosfinmetilenă	*p.t.* 122°C (etalon)	70	3 ore la 65°C
9-Vinil-antracen	Aldehidă 9-antracenică Trifenilfosfinmetilenă	*p.t.* 67°C (eter depetrol[1])	70	10 ore la 65°C
2-Metilen-bornan	(+)-Camfor Trifenilfosfinmetilenă	*p.t.* 70°C (sublimare)	70	15 ore la 50°C[1]); camforul care sublimează se spală din cînd în cînd cu *n*-pentan
1,1-difenilpropenă-(1)	Benzofenonă Trifenilfosfinetilidenă	*p.t.* 49°C	95	3 ore la temperatura camerei; apoi 2 ore la 60°C [1])

[1] După prelucrare se filtrează soluția pentanică peste o coloană de oxid de aluminiu (treaptă de activare 1), apoi se eluează cu *n*-pentan.

Fosfinalchenele fiind combinații puternic nucleofile pot să reacționeze cu gruparea carbonil din halogenurile și esterii acizilor carboxilici. Intermediarii reacției se deosebesc de intermediarii reacției [7.34] discutate în cazul combinațiilor carbonilice simple. Ca produs final se formează fosfinacilalchenele. Amănunte despre acestea se găsesc în literatura indicată la sfîrșitul capitolului.

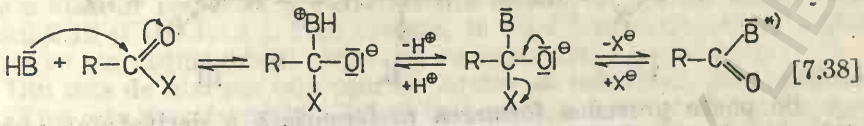
7.1.5. Reacțiile acizilor carboxilici și ale derivaților acestora cu baze

O anumită particularitate a reacțiilor derivaților carboxilici cu baze constă în aceea că produsul primar de adiție ([7.38], II; [7.39], II) al bazei la gruparea carbonil nu se poate izola niciodată, ci întotdeauna are loc o etapă de condensare care conduce la un derivat de acid. Aceasta se poate explica prin faptul că derivații carboxilați sînt mai săraci în energie decît aldehidele și cetonele corespunzătoare, deoarece gruparea carbonil din derivații de acizi este stabilizată [1]) prin conjugare cu această grupare

[1]) De aici rezultă și reactivitatea lor mai scăzută (cu excepția halogenurilor de acid), vezi [7.3].

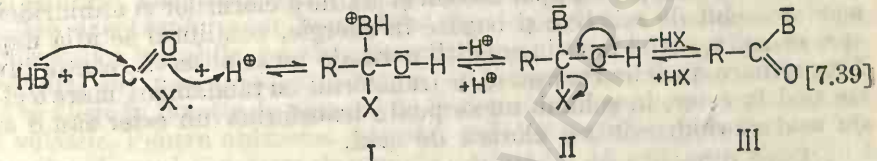
suplimentară. Combinația tetraedrică formată intermediar prin adiția unei baze va avea o tendință mai pronunțată decît la aldehide și cetone de a trece în produsul final sărac în energie.

Reacțiile derivaților acizilor carboxilici se pot formula prin analogie cu schema generală [7.8] — [7.10] în felul următor:



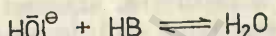
[7.38]

Reacția catalizată de adaos de acid decurge prin produșii intermediari analogi:



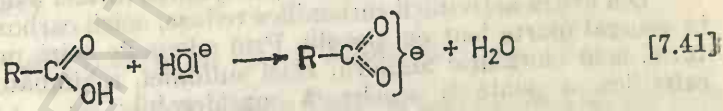
[7.39]

De menționat că anumite *baze*, de ex. ionii de hidroxil, pot accelera reacțiile derivaților carboxilici, transformînd prin deplasare de echilibru reactivul HB într-un anion B^- mult mai reactiv (cum ar fi, de exemplu, alcoolii în ioni de alcoxizi, vezi și [2.40a]):



[7.40]

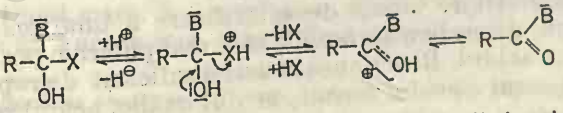
Reacțiile catalizate de alcalii nu sînt posibile în cazul acizilor carboxilici liberi, deoarece aceștia trec imediat în ionul de carboxilat, care nu mai prezintă activitate carbonilică (vezi [7.3]):



[7.41]

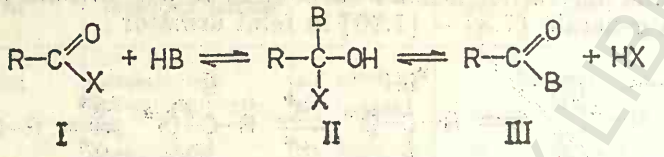
Din produsul intermediar tetraedric [7.38, I] respectiv [7.39, I] se poate scinda, bineînțeles, din nou HB, ceea ce corespunde reacției inverse.

*) Despre mecanismul etapei de condensare II → III nu se spune nimic în formulările [7.38] și [7.39]. În cazul substituenților mai puternic bazici: X = NH_2, OH, OR (conform [7.9]) va avea loc și aici mai întîi protonarea lui II cu scindarea ulterioară de HX, formîndu-se ionul de carbeniu-oxoniu:



pe cînd ionii de halogenură, slab bazici (X = halogen), se pot elimina și fără o protonare prealabilă (vezi și [2.3]).

Reacţiile derivaţilor carboxilaţi sînt deci reacţii tipice de echilibru. Poziţia echilibrului depinde de viteza cu care decurg cele două reacţii concurente [7.42], II → I, respectiv II→III:



[7.42]

I II III

Se poate prevedea formarea preferenţiată a derivatului carboxilic mai sărac în energie, adică a celui care se află mult în stînga în seria reactivităţilor [7.3].

Un ester poate fi transformat astfel în amidă cu ajutorul unei amine, pe cînd reacţia amidelor cu alcooli are loc mult mai greu.

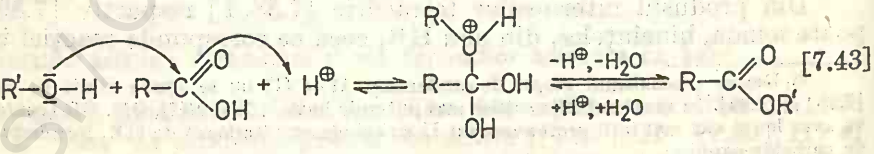
În cazul reacţiei cu apă, alcooli şi amine a clorurilor şi anhidridelor de acizi deosebit de reactive şi bogate în energie, echilibrul se află deplasat spre dreapta, astfel încît în condiţii normale nu se observă reacţia inversă. Prin urmare, va fi foarte uşor să se transforme cu randament mare o clorură de acid în ester, în schimb nu se poate transforma un ester sau o amidă cu acid clorhidric într-o clorură de acid.

Dacă diferenţa de reactivitate dintre substanţa de plecare ([7.42],I) şi produsul final (III) este mică, ca de exemplu între esteri, amide şi acizi carboxilici, atunci echilibrul nu este deplasat prea mult într-o anumită parte. În astfel de cazuri se poate obţine derivatul carboxilic dorit în randamente mari, cum ar fi, de exemplu, prin eliminarea produsului de reacţie sau printr-un exces mare de reactiv.

7.1.5.1. Obţinerea esterilor prin alcooliza acizilor carboxilici şi a derivaţilor carboxilici

Cea mai importantă cale de obţinere a esterilor carboxilici constă în reacţia cu alcooli a acizilor liberi (*esterificarea directă a acizilor carboxilici*).

Din cauza activităţii carbonilice reduse, acizii carboxilici reacţionează în general foarte lent cu alcoolii. Prin adaos de acizi puternici (acid sulfuric, acid clorhidric anhidru, acizi sulfonici, schimbători de ioni acizi), esterificarea poate fi accelerată considerabil:



[7.43]

De ce nu este posibilă o cataliză bazică?

Conform aşteptărilor, viteza de esterificare a unui acid carboxilic creşte cu cît atomul de carbon carbonilic este mai puternic pozitivat, adică cu cît este mai tare acidul. Reacţionează astfel suficient de rapid şi fără un catalizator suplimentar: acidul formic, acidul oxalic, acidul piruvic.

Condiţiile sterice au o influenţă mare asupra esterificării. Cu cît restul alchilic legat de gruparea carboxilică este mai voluminos şi cu cît este mai

voluminos alcoolul de esterificat, cu atît mai redusă va fi viteza de esterificare. Din acest motiv, acizii carboxilici aromatici cu substituenţi alifatici α-ramificaţi şi cei substituiţi în *orto* vor reacţiona foarte lent şi cu randamente mici. La alcooli reactivitatea scade de la cei primari la cei terţiari; în plus, în condiţiile date de reacţie (mediu puternic acid) creşte tendinţa de formare a eterilor respectiv a olefinelor din alcooli, în aceeaşi ordine (vezi tabelul 2.13 şi D.3.1.1.1.). Prin urmare, în esterificarea directă cu alcooli terţiari se vor obţine esterii respectivi cu randamente foarte mici.

Din cele de mai sus este uşor de înţeles că echilibrul de esterificare [7.43] nu este prea favorabil. Există însă posibilitatea de a-l deplasa spre dreapta şi anume dacă se foloseşte o componentă de plecare, de obicei alcoolul, mai ieftin, într-un exces de 5—10 ori sau prin eliminarea continuă a produşilor de reacţie (apa sau esterul) din amestec.

În cazul cel mai simplu, apa formată se leagă de acidul catalizator (acid sulfuric, acid clorhidric). În unele cazuri se poate elimina apa şi prin distilare azeotropă, acest lucru fiind foarte anevoios, mai ales în cazul combinaţiilor instabile, pentru că permite folosirea unor cantităţi mai mici de catalizatori, precum şi catalizatori mai puţin agresivi. Agentul de antrenare se alege în funcţie de punctul de fierbere al componentei organice celei mai volatile. Pentru obţinerea esterilor etilici şi esterilor propilici se foloseşte cloroformul sau tetraclorura de carbon [1]). Alcoolii superiori (de la butanol în sus) formează ei înşişi azeotropi cu apă, astfel încît nu este nevoie să se adauge vreun agent de antrenare.

La aşa-numita esterificare extractivă se dizolvă selectiv esterul format din amestecul de reacţie cu un solvent în care apa nu se dizolvă decît foarte puţin. Metoda aceasta se pretează mai ales pentru obţinerea esterilor metilici [2]), unde nu reuşeşte esterificarea azeotropă cu mijloace simple. (Metanolul distilă cu agentul de antrenare în cantităţi aşa de mari, încît nu se mai separă fazele în separatorul de apă.)

Mod de lucru general pentru esterificarea acizilor carboxilici (tabelul 7.44)

A. Legarea apei din reacţie cu agenţi hidrofili

Se tratează 1 mol de acid carboxilic sau 0,5 moli de acid dicarboxilic şi 5 moli din alcoolul absolut respectiv [3]) cu 0,2 moli acid sulfuric concentrat şi se fierb 5 ore la reflux în absenţa umidităţii. În cazul alcoolilor secundari mai sensibili nu se foloseşte acidul sulfuric drept catalizator, ci se introduce în amestecul fierbinte acid clorhidric gazos pînă la saturare şi se măreşte timpul de reacţie la 10 ore. Se distilă apoi cea mai mare parte a alcoolului în exces pe o coloană Vigreux de 20 cm (atenţie, să nu se supraîncălzească reziduul!), iar reziduul de la distilare se toarnă în apă cu gheaţă în cantitate de 5 ori mai mare. Se separă apoi stratul organic, iar cel apos se mai extrage încă de 3 ori cu eter. Straturile organice unite se neutralizează cu o

[1]) Se pretează de asemenea şi benzenul, dar în acest caz este defavorabil raportul apei la alcoolul antrenat (vezi tabelul A. 83).

[2]) Pentru prepararea esterilor metilici cu diazometan vezi tabelul 8.42.

[3]) vezi anexa de reactivi

soluție concentrată de carbonat de sodiu, se spală cu apă pînă la reacție neutră, se usucă peste clorură de calciu și se distilă.

Prepararea se poate face și la scară semimicro.

B. Esterificarea azeotropă

Se tratează 1 mol de acid carboxilic (la acizi dicarboxilici 0,5 moli), cu 1,75 moli de alcool (nu trebuie să fie anhidru), 5 g de acid sulfuric anhidru, acid toluensulfonic, acid naftalinsulfonic sau 5 g schimbător de ioni acid *) proaspăt încărcat cu ioni de hidrogen (de ex. VIONIT CS) și 100 ml cloroform sau tetraclorură de carbon și apoi se încălzește la reflux cu separator de apă, pînă cînd nu mai rezultă apă.

Tabelul 7.44

Esterificarea acizilor carboxilici

Produs	Varianta	Constante fizice	Randament %
Esterul *n*-propilic al acidului acetic	B	*p.f.* 101°C; n_D^{20} 1,3843	70
Esterul *i*-propilic al acidului acetic	B	*p.f.* 88°C; n_D^{20} 1,3775	70
Esterul *n*-butilic al acidului acetic	B[1])	*p.f.* 126°C; n_D^{20} 1,3961	85
Esterul *i*-butilic al acidului acetic	B[1])	*p.f.* 118°C; n_D^{20} 1,3900	75
Esterul etilic al acidului cloracetic	A, B	*p.f.* 144°C; n_D^{20} 1,4227	90
Esterul etilic al acidului β-brompropionic	A, B	$p.f._{12}$ 67°C; n_D^{30} 1,4490	85
Esterul etilic al acidului izobutiric	B	*p.f.* 110°C; n_D^{20} 1,3869	70
Esterul metilic al acidului crotonic	C	*p.f.* 120°C; n_D^{25} 1,4215	70
Esterul etilic al acidului crotonic	B	*p.f.* 139°C; n_D^{20} 1,4246	70
Esterul etilic al acidului lactic	B[2])	*p.f.* 154°C; n_D^{20} 1,4125	75
Esterul metilic al acidului piruvic [3])	C	$p.f._{20}$ 65°C; n_D^{25} 1,4046	30
Esterul dietilic al acidului tartric	B[2])	$p.f._4$ 138°C; u_D^{25} 1,4454	80
Esterul etilic al acidului octanoic (Esterul etilic al acidului caprilic)	B	$p.f._{15}$ 91°C; n_D^{20} 1,4176	90
Esterul etilic al acidului decanoic (Esterul etilic al acidului caprinic)	B	$p.f._{18}$ 125°C; n_D^{20} 1,4256	90
Esterul etilic al acidului lauric	B	$p.f._{15}$ 155°C; n_D^{20} 1,4311	75
Esterul etilic al acidului tetradecanoic (Esterul etilic al acidului miristic)	B	$p.f._{20}$ 185°C; n_D^{20} 1,4365	95
Esterul dietilic al acidului oxalic [4])	B	$p.f._{11}$ 74°C; n_D^{20} 1,4100	70
Esterul dietilic al acidului succinic	A, B	$p.f._{14}$ 103°C; n_D^{20} 1,4201	90
Esterul dietilic al acidului maleic	B	$p.f._{12}$ 108°C; n_D^{20} 1,4413	90
Esterul dietilic al acidului fumaric	B	$p.f._{10}$ 95°C; n_D^{20} 1,4408 *p.t.* 0,6°C	90

*) Vezi anexa de reactivi

[1]) Butanolul care mai există după reacție formează cu esterul un azeotrop, și astfel se îngreuiază purificarea preparatului. De aceea se folosește un raport molar invers între alcool și acid. Astfel se consumă practic tot alcoolul.

[2]) Se lucrează cu schimbători de ioni; a nu se spăla cu apă.

[3]) După separarea fazei apoase se distilă *direct*, deoarece esterul acidului piruvic este foarte sensibil la hidroliză.

[4]) Se poate folosi acid oxalic cristalizat (în acest caz este foarte avantajoasă folosirea unui separator de apă, ca în fig. A.84c); nu este necesar un adaos de catalizator.

* Vezi anexa de reactivi

Tabelul 7.44 (continuare)

Produs	Varianta	Constante fizice	Randament %
Esterul dietilic al acidului adipic	A, B	$p.f._{20}$ 138°C; n_D^{20} 1,4275	90
Esterul dimetilic al acidului adipic	C	$p.f._{13}$ 115°C; n_D^{24} 1,4277	90
Esterul dietilic al acidului sebacic	B	$p.f._{12}$ 177°C; n_D^{20} 1,4368	75
Esterul metilic al acidului benzoic	A, C	$p.f._{11}$ 83°C; n_D^{20} 1,5165	90
Esterul etilic al acidului benzoic	A, B	$p.f._{17}$ 95°C; n_D^{20} 1,5057	90
Esterul metilic al acidului salicilic	A, C	$p.f._{20}$ 115°C; n_D^{20} 1,5369	80
Esterul etilic al acidului salicilic	A	$p.f._{11}$ 105°C; n_D^{15} 1,5253	60
Esterul dietilic al acidului ftalic[1])	A	$p.f._{12}$ 163°C; n_D^{20} 1,5019	80
Esterul metilic al acidului toluilic	A	$p.f._{17}$ 108°C $p.t.$ 33°C	80

[1]) Se poate pleca și de la anhidrida acidului ftalic.

La esterificarea acizilor hidroxilici, a acizilor α, β-nesaturați și la esterificări cu alcooli secundari nu se poate folosi acidul sulfuric drept catalizator, deoarece cauzează reacții secundare (care?). În caz că se folosește un schimbător de ioni, este necesară și o agitare mecanică spre a evita fierberea cu răbufniri.

După terminarea reacției, se lasă amestecul să se răcească, apoi se îndepărtează acidul catalizator prin spălare cu apă, apoi soluție apoasă de bicarbonat de sodiu și din nou cu apă, respectiv se filtrează schimbătorul de ioni. Se distilă apoi agentul de antrenare prin care se antrenează concomitent și resturile de apă de spălare, iar reziduul se recristalizează, respectiv se distilă.

Prepararea se poate face și la scară semimicro.

C. Esterificarea extractivă

Se tratează 1 mol de acid carboxilic cu cîte 3 moli de metanol de fiecare grupare carboxilică, 300 ml de tetraclorură de carbon, 1,2-dicloretan sau tricloretilenă și 5 ml acid sulfuric concentrat, respectiv la substanțe sensibile cu 5 g de acid toluensulfonic sau schimbător de ioni (vezi esterificarea azeotropă) și se încălzește 10 ore la reflux în absența umidității. În cazul acizilor carboxilici aromatici se lucrează cu o cantitate de catalizator de 3 ori mai mare. Rezultă de obicei două straturi din care apa de reacție se găsește în stratul mai puțin voluminos.

După răcire se spală stratul organic cu apă, apoi cu soluție apoasă de bicarbonat de sodiu și din nou cu apă. Se îndepărtează prin distilare agentul de extracție, iar reziduul se recristalizează, respectiv se distilă.

A se informa din manuale despre esterii ciclici ai acizilor hidroxicarboxilici (lactone și lactide)!

Pentru prepararea esterilor se poate pleca și de la esterul acidului respectiv cu alți alcooli. Contrar esterificării directe această *transesterificare a esterilor acizilor carboxilici* poate fi catalizată atît cu acizi cît și cu baze. A se formula reacțiile! Este vorba și în aceste cazuri de reacții tipice de echilibru.

Dacă se urmărește obținerea unui ester superior al unui acid carboxilic, se folosește deci cel mai bine esterul metilic al acidului în cauză și se distilă alcoolul metilic rezultat din echilibru (vezi și tabelul 7.47, politereftalați de glicoli). Cu excepția acestui caz particular, se va folosi alcoolul esterului dorit întotdeauna în exces. Exemple preparative pentru o transesterificare se găsesc în tabelul 7.168 (printre altele: metilesterul acidului 4-fenil-acetilacetic din etilesterul acidului 2-fenil-acetil-acetilacetic; a se formula această reacție!).

Datorită grupărilor carbonil puternic activate, *alcooliza clorurilor respectiv anhidridelor de acid* decurge considerabil mai ușor decît cea a acizilor carboxilici sau a esterilor acestora. Totuși, și aceasta va fi accelerată de acizi sau baze. Efectul catalitic apare foarte pregnant la anhidridele de acizi mai puțin reactive în condiții necatalitice. Ne putem convinge de aceasta în felul următor:

1 ml anhidridă acetică se dizolvă în 1 ml alcool absolut și se controlează temperatura amestecului. Apoi se adaugă cu o baghetă o picătură mică de acid sulfuric concentrat și se observă schimbarea produsă.

În contrast cu esterificarea directă a acizilor carboxilici, din halogenurile sau anhidridele de acizi se pot obține și esterii alcoolilor terțiari și ai fenolilor. Seria de reactivitate: primar > secundar > terțiar rămîne valabilă și în acest caz. Astfel, de exemplu la obținerea *terț*-butilesterului acidului acetic din anhidridă acetică și *terț*-butanol trebuie adăugat suplimentar clorură de zinc (vezi tabelul 7.45).

Mod de lucru general pentru obținerea esterilor acetici din anhidridă acetică (tab. 7.45)

1 mol de anhidridă acetică proaspăt distilată și 1 mol din alcoolul respectiv anhidru se introduc într-un balon cu fund rotund prevăzut cu un refrigerent cu reflux și tub de clorură de calciu și se tratează cu 10 picături de acid sulfuric concentrat. După ce încetează reacția exotermă, se mai fierbe încă 2 ore pe baie de apă. Se lasă apoi să se răcească și se toarnă amestecul în 300 ml apă cu gheață. Esterii solizi care se depun se filtrează și se recristalizează. Esterii lichizi se separă și stratul apos se mai extrage încă de două ori cu clorură de metilen sau eter. Fazele organice unite se neutralizează cu soluție de carbonat de sodiu, se spală cu apă și se usucă pe sulfat de sodiu. Se distilă solventul și se purifică apoi esterul prin distilare sau cristalizare.

Tabelul 7.45

Esteri ai acidului acetic din anhidridă acetică

Produs final	Substanța inițială	Constante fizice	Randament %	Observații
Esterul *n*-hexilic al acidului acetic	*n*-Hexanol	$p.f._{12}$ 62°C n_D^{20} 1,4104	80	
Esterul *n*-heptilic al acidului acetic	*n*-Heptanol	$p.f._{11}$ 93°C n_D^{20} 1,4153	80	
Esterul *n*-octilic al acidului acetic	*n*-Octanol	$p.f._{15}$ 98°C n_D^{20} 1,4204	80	
Esterul ciclohexilic al acidului acetic	Ciclohexanol	$p.f._{13}$ 64°C n_D^{25} 1,4405	80	
Esterul (—)-mentilic al acidului acetic	(—)-Mentol	$p.f._{19}$ 113°C n_D^{20} 1,4456 $[\alpha]_D^{20}$ —79,4°	80	
Esterul *terț*-butilic al acidului acetic	*terț*-Butanol	*p.f.* 96°C n_D^{20} 1,3862	55	În loc de H_2SO_4 se folosesc 0,3g; drept catalizator; înainte de distilare se adaugă un vîrf de spatulă de $KHCO_3$ ca stabilizator.
Nitrilul acidului *O*-acetil-lactic	Cianhidrina acetaldehidei	$p.f._{11}$ 64°C n_D^{20} 1,4027	75	Nu se lucrează în piridină
Esterul fenilic al acidului acetic	Fenol	$p.f._{8}$ 75°C n_D^{20} 1,5088	75	
Esterul *m*-crezilic al acidului acetic	*m*-Crezol	$p.f._{13}$ 99°C n_D^{25} 1,4980	75	
Acidul acetil-salicilic	Acid salicilic	*p.t.* 136°C (dioxan/apă, 1 : 1)	85	Se folosesc 1,2 moli de anhidridă acetică per mol acid salicilic
Acetat de colesterol	Colesterol	*p.t.* 115°C	80	
Pentaacetil-α-glucoză	Glucoză [1])	*p.t.* 114°C(A) $[\alpha]_D^{20}$ +101,6° (în cloroform)	45	A nu se lucra în piridină! 6 moli anhidridă acetică. Mai întîi se adaugă doar 2 picături H_2SO_4 și se așteaptă 10 min*
Pentaacetil-β-glucoză	Glucoză [1])	*p.t.* 135°C(A) $[\alpha]_D^{20}$ +3,8° (în cloroform)	55	A nu se lucra în piridină! În loc de H_2SO_4 se folosește acetat de Na proaspăt topit drept catalizator: 6 moli anhidridă acetică

[1]) Se poate folosi monohidratul de glucoză.
* În total se folosesc maximum 5 picături.

În cazul unor cantități mici, sau cînd este vorba de alcooli scumpi sau sensibili față de acizi, se recomandă următorul mod de lucru (cataliză bazică): 10 mmoli de anhidridă acetică proaspăt distilată, 10 mmoli din alcoolul respectiv absolut și 12 mmoli de piridină anhidră se încălzesc 3 ore la reflux, se toarnă în apă cu gheață și se izolează ca mai sus, dar mai întîi se acidulează cu acid clorhidric 10% respectiv soluția de extracție se spală cu acid clorhidric 10%, pînă la îndepărtarea completă a piridinei.

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

La încălzirea cu alcooli, anhidrida ftalică sau derivaţii săi substituiţi dau în modul aşteptat esterii acizi ai acidului ftalic, care de obicei cristalizează foarte bine şi se pretează din acest motiv la caracterizarea alcoolilor în analiza calitativă (vezi E.2.3). Alcoolii terţiari nu reacţionează, sau chiar dacă reacţionează formează olefine.

Prin titrarea esterilor ftalici acizi cu hidroxid de sodiu se poate determina uşor masa moleculară a alcoolului respectiv.

Un interes deosebit îl prezintă ftalaţii acizi ai alcoolilor racemici secundari, datorită grupării acide, care poate să reacţioneze (salifiere) cu baze optic active (brucină, chinină ş.a.). În felul acesta se formează perechi de diastereomeri, care au solubilităţi diferite, precum şi alte proprietăţi fizice diferite, astfel încît pot fi separaţi relativ uşor. Prin saponificare se obţin alcoolii optic activi corespunzători.

Determinarea greutăţii echivalente a alcoolilor prin intermediul esterilor acizi ai acidului 3-nitroftalic (mod de lucru general pentru analiza calitativă)

Prepararea esterului

Se amestecă 0,3 ml de alcool cu 0,3 g anhidridă 3-nitroftalică şi 0,5 ml piridină şi se fierbe două ore pe baia de apă. Se toarnă apoi pe gheaţă, se acidulează cu acid clorhidric conc. şi se filtrează esterul acid, respectiv se extrage acesta cu cloroform sau benzen. Esterul se dizolvă în soluţie de hidroxid de sodiu din stratul organic şi se separă din nou prin acidulare.

Determinarea greutăţii echivalente a alcoolului

Se cîntăreşe exact 0,20—0,25 g de ester pur şi se dizolvă în hidroxid de sodiu 0,1 *n* la rece (la cald există pericol de saponificare!). Se retitrează imediat excesul de hidroxid cu acid clorhidric 0,1 *n*.

Calculul:

$$\text{greutatea echivalentă (alcool)} = \frac{\text{proba în g} \cdot 1000}{\text{ml NaOH} \cdot \text{normalitate}} - 193$$

Este important de ştiut că în scopuri analitice alcooliza clorurilor acide poate fi realizată cîteodată şi în soluţie apoasă. Alcoolul poate fi apoi separat din soluţia apoasă de analizat ca derivat al unui acid carboxilic (reacţia Schotten-Baumann). Această reacţie în soluţie apoasă se poate efectua numai cu acele cloruri de acid care sînt greu solubile în apă. În acest caz clorura de acid extrage alcoolul din faza apoasă şi apoi reacţionează cu acesta în faza omogenă. Reacţia concurentă între clorura de acid şi apă respectiv ionul de hidroxil, care a fost adăugat ca acceptor de acid, poate avea loc numai la limita de faze, motiv pentru care este lentă. Pentru a se evita saponificarea esterului format, trebuie să se lucreze întotdeauna în apropierea *p*H-ului neutru, adică să se adauge hidroxidul în picături şi

doar în măsura în care acesta este imediat consumat! Saponificarea esterului poate fi evitată cu siguranță dacă se lucrează cu alcool anhidru în prezența piridinei ca acceptor de acid (varianta Einhorn).

Pentru caracterizarea analitică a alcoolilor se folosesc cu precădere pe lîngă hidrogenftalații deja amintiți, esterii acidului benzoic, *p*-nitrobenzoic și 3,5-dinitrobenzoic.

Prepararea esterilor benzoici prin alcooliza clorurii de benzoil (varianta Schotten-Baumann, mod de lucru general pentru analiza calitativă).

Se dizolvă sau se suspendă 0,5 g alcool într-o eprubetă în 5 ml apă și se tratează cu o picătură dintr-o soluție de roșu de metil în acetonă, precum și cu 1 ml clorură de benzoil proaspăt distilată. Apoi se adaugă în picături hidroxid de potasiu 5 n. Eprubeta se închide bine și se agită puternic pînă la schimbarea culorii de la galben la roșu. Adaosul de hidroxid de potasiu și agitarea se repetă de atîte ori pînă cînd culoarea galbenă se menține și dispare mirosul clorurii de benzoil. Esterul format se filtrează, se spală cu puțină apă și se recristalizează. Esterii lichizi se reiau în eter, se usucă soluția cu sulfat de sodiu și se rectifică. În general însă esterii lichizi se pretează mai puțin la caracterizarea alcoolilor.

Prepararea amidelor acizilor carboxilici se face după același procedeu, însă amina se poate introduce și direct în 10—15 ml hidroxid de potasiu 2 n și se adaugă clorura de benzoil treptat și cu agitare.

Prepararea esterilor acizilor carboxilici prin alcooliza clorurilor de acid (varianta Einhorn, mod de lucru general pentru analiza calitativă).

O cantitate de 0,5 g din alcoolul respectiv în 3 ml piridină se tratează atent, răcind cu gheață, cu cca 2 g din clorura de acid respectivă (clorură de benzoil, clorură de p-nitrobenzoil, clorură de 3,5-dinitrobenzoil). Se încălzește amestecul în absența umidității pe baia de apă, timp de 10 minute în cazul alcoolilor primari și secundari și 30 de minute în cazul celor terțiari. Se poate proceda și prin păstrarea peste noapte a probei la temperatura camerei. Se toarnă apoi amestecul în apă cu gheață și se acidulează cu acid clorhidric conc. Esterul care se separă de regulă ca un strat uleios se spală, respectiv se mojarează cu o soluție apoasă de bicarbonat. Apoi se filtrează și se recristalizează.

Determinarea vitezei de etanoliză a clorurilor de acizi benzoici (aplicarea relației Hammett).

Alcooliza unei cloruri de acid carboxilic este o reacție care decurge univoc formîndu-se întotdeauna esteri carboxilici și acid clorhidric:

$$R—COCl + ROH \longrightarrow R—COOR + HCl \qquad [7.46a]$$

Echilibrul reacției se găsește complet deplasat spre produșii finali. Dacă se folosește un exces mare de alcool, concentrația alcoolului este practic constantă în timpul reacției astfel încît viteza reacției bimoleculare este descrisă în fond de relația de ordinul I (pseudomonomoleculară):

$$\lg \frac{A_0}{(A_0 - x)} = 0{,}4343\, kt \qquad [7.46b]$$

unde A_0 = concentrația inițială a produsului de plecare ($t = 0$)
x = concentrația unui produs de reacție la timpul t

Viteza de etanoliză poate fi urmărită cu ajutorul unei metode simple de titrare. În acest scop se adaugă la amestecul de reacție un exces de amoniac și se retitrează amoniacul neconsumat cu acid clorhidric. Au loc următoarele reacții:

$$R{-}COCl + NH_3 \longrightarrow R{-}CONH_2 + HCl \qquad [7.46c]$$

$$HCl + NH_3 \longrightarrow NH_4Cl \qquad [7.46d]$$

Un mol de clorură de acid reacționat consumă deci conform lui (c) și (d) 2 moli de amoniac, iar 1 mol de clorură reacționată conform relației (a) ar necesita numai un mol de amoniac.

Dacă se notează cu v_0 (în ml) consumul de acid clorhidric la titrare la începutul reacției ($t = 0$), v_x consumul de acid clorhidric la timpul $t = t_x$, v — consumul de acid clorhidric după terminarea reacției ($t \to \infty$), adică după un timp care corespunde la cel puțin 10 ori timpul de înjumătățire, atunci:

$$A_0 = x_\infty = \frac{N}{5}(v_\infty - v_0) \qquad [7.46e]$$

(N-normalitatea acidului clorhidric)

$$x = \frac{N}{5}(v_x - v_0) \qquad [7.46f]$$

și ecuația (b) trece în:

$$\lg \frac{v_\infty - v_0}{v_\infty - v_x} = 0{,}4343\, kt \qquad [7.46g]$$

Exactitatea măsurării depinde mai ales de puritatea clorurii de acid, a preciziei de titrare, de constanța temperaturii și de exactitatea stopării reacției la luarea probei. Pentru a evita erorile provocate de efectele de amestecare și de solvire la începutul reacției, se începe măsurarea timpului în momentul luării primei probe ($t = 0$).

Deoarece exactitatea determinării constantei de reacție crește cu numărul constantelor de viteză determinate, se recomandă să se studieze un număr mai mare de cloruri de acid [1]).

Realizarea studiului cinetic

Alcooliza clorurilor de acizi benzoici se efectuează la 0°C făcînd termostatare cu apă cu gheață [2])

Se cîntărește exact cca 0,01 mol de clorură de acid într-un balon cotat de 100 ml (proba de analiză !), se dizolvă în 10 ml acetonă pură [3]) și se termostatează 30 de minute. Se umple balonul pînă la 3 cm sub semn cu alcool

[1]) Este recomandabil ca studiile cinetice să se efectueze ca o experiență de grupă, la cîte 2 studenți revenind sarcina determinării constantei de alcooliză a unei cloruri de acid. Rezultatele se interpretează și se discută în comun.

[2]) Despre realizarea termostatării se găsesc date în îndreptare pentru chimie fizică !

[3]) Vezi anexa de reactivi !

absolut dinainte termostatat, se agită repede conținutul balonului, se umple pînă la semn, se agită din nou și după 4 minute de la prima adăugare de alcool se începe cu scoaterea probelor. În acest scop se scot cu o pipetă 5 ml din soluția de reacție și se introduc într-un Erlenmeyer peste un amestec de 10 ml acetonă și 15 ml amoniac apos (cca 0,1 n)[1]). Amoniacul neconsumat se retitrează cu acid clorhidric 0,05 n față de roșu de metil. În cazul clorurii de *p*-clorbenzoil, *p*-brombenzoil, *p*-metilbenzoil și benzoil nesubstituit, probele se scot după 20, 40, 60, 80, 100, 120, 150, 180, 210, 240, 270, 300 de minute, iar în cazul clorurii de *m*-clorbenzoil, *m*-brombenzoil și *p*-nitrobenzoil după 2, 4, 6, 8, 10, 12, 15, 20, 25, 30, 35, 40 de minute. Valoarea finală v_∞ se determină pentru toate clorurile de acid după 24 de ore. Se recomandă ca valoarea inițială, v_0, și valoarea finală, v_∞ să fie determinate pe cîte două probe.

Evaluarea:

Determinarea constantelor de viteză se face grafic. În acest scop se reprezintă ecuația [7.46g], $\lg [(v_\infty - v_0)/(v_\infty - v_x)]$ față de timp, alegîndu-se coordonatele în așa fel, încît dreapta să aibă aproximativ o pantă de 45°.

Să se determine pe cale grafică din constantele de viteză obținute constante ρ de reacție după Hammett!

Esterii acizilor carboxilici sînt reactanți de plecare pentru următoarele reacții importante: aminoliză, condensare de esteri (vezi D.7.2.6), reacții Grignard (vezi D.7.3.6), reduceri la alcooli (vezi [7.104] și D.7.3.4), piroliza esterilor (vezi tabelul 3.45). Aceste combinații sînt deosebit de

Tabelul 7.47
Aplicarea tehnică a esterilor

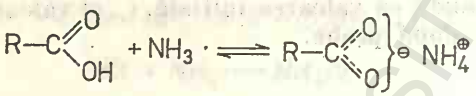
Ester	Aplicare
Esterul metilic al acidului acetic	Solvent pentru esteri celulozici (lacuri)
Esterul etilic al acidului acetic (vezi și [7.191])	Solvent pentru lacuri și rășini
Esterul *n*-butilic al acidului acetic; esterul amilic al acidului acetic	Solvent pentru nitroceluloză și rășini, extractanți pentru penicilină
Polisolvani (amestec de esteri din alcooli cu C_6-C_7 cu acid acetic și propionic)	Extractanți pentru fenoli (procedeu Fenosolvan pentru purificarea apelor reziduale)
Esterul dietilic al acidului ftalic, esterul dibutilic al acidului ftalic, esterul dioctilic al acidului ftalic	Plastifianți
Esterul glicolic al acidului politereftalic (prin transesterificarea esterului dimetilic al acidului tereftalic cu glicol și policondensare)	Fibre chimice (Grisuten, Terilen, Dacron, Trevira)
Rășini alchidice (poliesteri din anhidridă ftalică, anhidridă maleică și glicoli (etilenglicol, glicerină))	Mase plastice, materii prime pentru lacuri
Celuloză acetil (din celuloză și anhidridă acetică/acid acetic)	Mase plastice (de ex. pentru filme) Fibre chimice (mătase de acetat)
Aci acetil salicilic	Medicament (Acesal, aspirină)
Clorhidratul esterului dietilaminoetilic al acidului *p*-aminobenzoic	Medicament (Jenacain, Novocaină, Procaină)

[1]) Balon Erlenmeyer cu șlif.

importante şi pentru industria chimică. În tabelul 7.47 se dau cîţiva reprezentanţi mai importanţi. Informaţi-vă din manuale despre sintezele industriale ale acestor produşi.

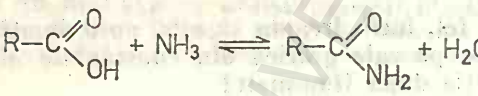
7.1.5.2. Obţinerea amidelor prin aminoliza acizilor carboxilici şi a derivaţilor lor

Amoniacul, fiind o bază relativ puternică, reacţionează uşor cu acizi carboxilici, formînd săruri:



[7.48]

Pentru o reacţie carbonilică (amonoliză) în sensul:



[7.49]

stau la dispoziţie concentraţii mici de amoniac respectiv acid liber, şi anume corespunzător echilibrului [7.48]. Reacţia de amonoliză decurge relativ greu încît este nevoie de îndepărtarea continuă a apei din mediul de reacţie, de exemplu prin încălzirea sării de amoniu la temperaturi mai ridicate.

În locul amoniacului se poate folosi şi ureea, care la temperaturi mai mari se descompune în amoniac şi acid izocianic, care la rîndul lui leagă apa de reacţie, trecînd astfel în amoniac şi bioxid de carbon. Scrieţi ecuaţia de reacţie şi informaţi-vă despre reacţia biuretică!

Amidele se pot deshidrata în nitril mai ales sub acţiunea unor agenţi puternic hidrofili (pentoxid de fosfor, oxiclorură de fosfor) şi la temperaturi ridicate.

La *aminoliza* acizilor carboxilici cu amine primare şi secundare se formează amidele mono-, respectiv disubstituite, în timp ce aminele terţiare nu dau amide (de ce?). Considerentele de mai sus sînt şi aici valabile.

Exemplul de mai jos al obţinerii *N*-metilformanilidei din acid formic şi metilanilină constituie un caz simplu de realizare a reacţiei prin îndepărtarea azeotropă a apei rezultate.

Obţinerea N-metilformanilidei.

Într-un balon cu fund rotund de 1 l se amestecă 1 mol N-metilanilină cu 1,2 moli acid formic sub forma unei soluţii de 80—90% şi cu 300 ml benzen. Se încălzeşte la reflux cu separator de apă. Între balon şi separatorul de apă se montează o coloană Vigreux de 50 cm. Cînd nu se mai separă apă, se distilă benzenul, iar reziduul se rectifică la vid; $p.f._{13} = 125°C$; $n_D^{20} = 1{,}5589$; randament 95%.

Amidele acizilor sînt în general substanțe cristaline, ușor de purificat. Ele pot servi astfel la caracterizarea analitică a aminelor primare și secundare (preferabil ca acet- și benzamide preparate din anhidridele respectiv clorurile corespunzătoare de acid ș.a.) cît și la caracterizarea acizilor carboxilici (sub formă de amide nesubstituite, anilide, benzilamide). În acest scop se trece acidul în clorură (vezi D.7.1.5.4) care la rîndul său reacționează cu amoniac respectiv anilină. Foarte frecvent însă, acizii carboxilici apar sub formă de soluții apoase, în care caz se recomandă următorul mod de lucru pentru obținerea anilidelor:

Obținerea anilidelor din acizi carboxilici și anilină (Mod de lucru general pentru analiza calitativă).

Se neutralizează soluția apoasă a acidului carboxilic cu hidroxid de sodiu diluat, se evaporă apa și se usucă reziduul la 105°C. Aproximativ 0,5 g din sarea de sodiu uscată a acidului carboxilic se macină fin și se încălzește cu 0,5 ml anilină și 0,2 ml de acid clorhidric concentrat (sau de clorhidrat de anilină în cantitatea corespunzătoare), timp de 45 de minute la 150—160°C. După răcire se amestecă cu apă, se filtrează și se recristalizează din apă, etanol diluat sau dioxan.

Aminoliza acizilor carboxilici are o importanță redusă în laborator, calea preferată pentru prepararea amidelor este aminoliza clorurilor, anhidridelor și esterilor acizilor.

Amonoliza, aminoliza respectiv *hidrazinoliza esterilor carboxilici* (formulați reacțiile!) pot fi efectuate în condiții blînde, deoarece în acest caz nu se pot forma săruri conform [7.48], iar reactivitatea superioară a aminelor se poate manifesta din plin (similară cu cea a alcoolilor), iar pe de altă parte grupa carbonil din esteri este mai reactivă decît gruparea similară din acizi.

Reactivitatea componentei bazice în amonolize respectiv aminolize se mărește cu bazicitatea ei, însă scade cu încărcarea sterică a aminei, astfel încît reactivitatea maximă o are amina primară cu catenă neramificată. A se raționa dacă anilina sau benzilamina reacționează mai ușor în aminolize!

Reactivitatea unui ester față de amoniac respectiv amine este aproximativ paralelă cu reactivitatea sa față de apă (vezi D.7.1.5.3.). Astfel se pot amonoliza mai ușor esterii fenilici decît esterii metilici, iar aceștia la rîndul lor mai ușor decît esterii etilici, pe cînd de exemplu esterii *terț*-butilici sînt complet rezistenți față de amine. Cea mai importantă utilizare practică o au esterii metilici sau etilici, ușor accesibili.

Esterii cu activitate carbonilică mult mărită datorită grupărilor atrăgătoare de electroni (de exemplu esterul cianacetic, esterul cloracetic) reacționează deosebit de ușor. Esterii β-cetonici sau în general un amestec de amidă și ester β-aminocrotonic, în care predomină cel din urmă (vezi [7.12]). Grupările *—I* din componenta *alcoolică* a esterilor măresc de asemenea considerabil reactivitatea lor. Acești așa-numiți *esteri activați*, de ex. esterii cianmetilici și *p*-nitrofenilici, se utilizează în sinteza peptidelor (vezi [7.55]).

La hidrazinoliza esterilor se formează uşor hidrazidele acizilor carboxilici, de exemplu din esterul izonicotinic se obţine hidrazida acidului izonicotinic, un important tuberculostatic (HIN, Isoniazidă).

Obţinerea cianacetamidei şi cloracetamidei*[1]. *(Amonoliza unui ester reactiv).

Într-un pahar de 1 l prevăzut cu agitator mecanic se tratează încet sub agitare şi răcire 1 mol de ester etilic sau metilic al acidului cianacetic, cu 1,5 ml amoniac conc. ($D = 0,9$), menţinînd temperatura la 30—35°C prin răcire cu apă cu gheaţă. Se mai agită încă 30 de minute la această temperatură, iar apoi se răceşte la 0°C, cînd se separă cianacetamida cristalină. Se filtrează, se spală cu puţin alcool rece şi eter şi se recristalizează din alcool sau apă; P.t. = 120°C; randament = 80%.

În acelaşi mod se poate obţine cloracetamida din esterul etilic al acidului cloracetic. Trebuie lucrat însă la 0°C, pentru a evita substituirea şi a atomului de halogen; p.t. = 120°C (apă); randament: 80%.

Diamida acidului fumaric: MOWRY, D.T., BUTLER, J. M., „Org. Sytheses", Coll. Vol. IV, J. Wiley, New York, 1969, p. 486.

Obţinerea benzilamidelor prin aminoliza esterilor carboxilici (Mod de lucru general pentru analiza calitativă).

Se încălzesc 0,5 g din esterul metilic sau etilic corespunzător cu 1,5 ml benzilamină şi 0,05 g clorură de amoniu, timp de o oră la reflux, se răceşte, se spală cu apă şi în final cu puţin acid clorhidric diluat, după care se depune de regulă benzilamida solidă. Se recristalizează din alcool/apă sau acetonă/apă.

Esterii alcoolilor superiori se fierb la reflux întîi cu 3 ml metanol absolut şi 0,05 sodiu, timp de 30 de minute, obţinîndu-se astfel esterul metilic. După distilarea alcoolului se procedează ca mai sus.

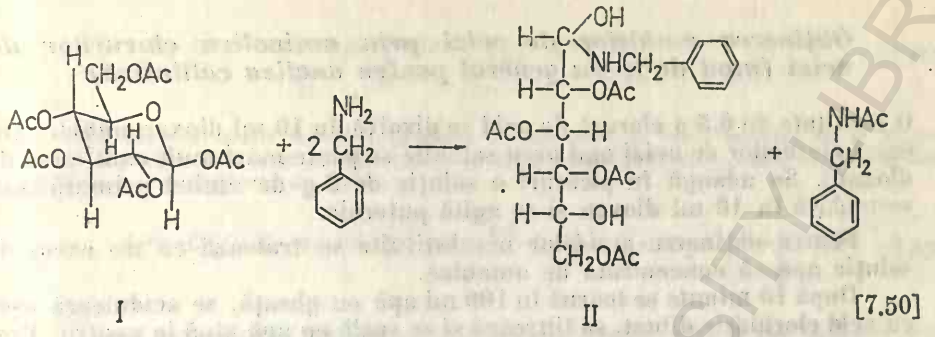
***Obţinerea 2,3,4,6-tetraacetil-D-glucozei prin aminoliza (parţială) a pentaacetil-D-glucozei*[2].**

Se tratează 0,1 mol α- sau β-pentaacetil-D-glucoză (I) cu 0,3 moli benzilamină, sub răcire cu apă şi se agită puternic timp de 10 minute. Din masa la început fluidă se depun după scurt timp cristale. Se amestecă imediat

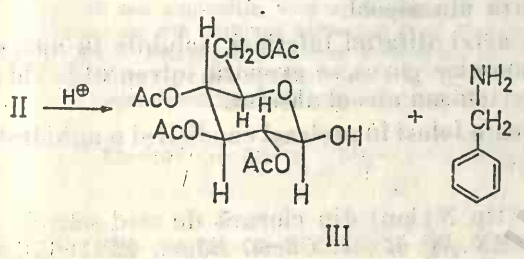
[1]) După CORSON, B. B., SCOTT, R. W., VOSE, C. E., Org. Syntheses, Coll. Vol. I (1941), 179.

[2]) HELFERICH, B., PORTZ, W., *Chem. Ber.*, *86*, (1953), 604.

cu 75 ml eter absolut, se filtrează cristalele și se spală de două ori cu cîte 50 ml eter absolut.



I II [7.50]



III

Cristalele constau din aductul benzilaminei cu 2,3,4,6-tetraacetil-D-glucoză (II), iar în filtratul eteric se găsește *N*-acetilbenzilamina și benzilamina în exces.

Pentru purificare se reprecipită din 100 ml cloroform, apoi se filtrează și se tratează cu 250 ml eter absolut; *p.t.* 140°C (desc.).

Pentru obținerea tetraacetil-glucozei (III) se poate pleca direct de la aductul brut, care se dizolvă în 500 ml cloroform, se filtrează și se extrage de două ori cu cîte 100 ml acid clorhidric 5N. Se spală apoi cu puțină soluție de bicarbonat de sodiu, se usucă pe clorură de calciu și se evaporă la vid pînă la sec (spre sfîrșit apare o spumegare puternică). Siropul rămas se păstrează 24 de ore în exicatorul de vid pe pentoxid de fosfor, iar apoi se macerează cu 100 ml de eter, obținîndu-se astfel o primă fracție de material cristalin. Soluția mumă se evaporă și se usucă din nou și din nou se macerează cu eter. Aceasta se repetă de mai multe ori, obținîndu-se în final 85% din izomerul β cristalin; *p.t.* 132°C (acetonă/eter).

Pentru scindarea în antipozi optici a DL-α-feniletilaminei, descrisă la D.7.1.8.1., se poate folosi direct siropul rămas de la evaporarea cloroformului.

Aminoliza clorurilor și anhidridelor de acizi decurge de cele mai multe ori ușor și este calea cea mai ușor accesibilă pentru obținerea amidelor acizilor carboxilici. A se formula reacțiile! Acidul clorhidric respectiv acidul carboxilic pus în libertate la acilări cu cloruri respectiv anhidride se combină cu un mol de amină, dacă nu se adaugă piridină sau alte amine terțiare sau hidroxizi alcalini ca acceptori de acizi.

În analiza calitativă se folosește această reacție pentru caracterizarea acizilor carboxilici.

Obținerea amidelor de acizi prin aminoliza clorurilor de acizi (mod de lucru general pentru analiza calitativă)

O cantitate de 0,5 g clorură de acid se dizolvă în 10 ml dioxan anhidru (în cazul clorurilor de acizi mai greu solubile se poate mări mult cantitatea de dioxan). Se adaugă în picături o soluție de 2 g de amină primară sau secundară în 10 ml dioxan și se agită puternic.

Pentru obținerea amidelor nesubstituite se tratează cu un exces de soluție apoasă concentrată de amoniac.

După 10 minute se toarnă în 100 ml apă cu gheață, se acidulează ușor cu acid clorhidric diluat, se filtrează și se spală cu apă pînă la neutru. Produsul de reacție se recristalizează din alcool.

Pentru sinteza amidelor de acizi alifatici inferiori, solubile în apă, se introduce în soluția dioxanică amoniac gazos, se evaporă solventul la vid și se recristalizează reziduul din benzen sau alcool absolut.

În locul clorurii de acid se poate folosi în aceleași condiții și o anhidridă de acid.

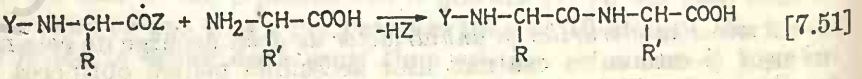
Prepararea unei *poliamide* (tip Nylon) din clorură de acid sebacic și hexametilen-diamină : SORENSEN, W. R., *J. Chem. Educ.*, 42 (1965), 8.

Formarea amidelor poate servi și ca reacție de identificare a aminelor. În cazul acesta se lucrează după varianta Schotten-Baumann, respectiv Einhorn, tratate la D.7.1.5.1. Datorită rezistenței amidelor la hidroliză se poate lucra în cazul variantei Schotten-Baumann cu exces de hidroxid de la bun început.

Azidele, la fel cu clorurile de acid, formează prin aminoliză amide. Azidele acizilor se obțin fie din hidrazide cu acid azotos fie din cloruri acide cu azidă de sodiu.

Amonoliza și aminoliza derivaților acizilor carboxilici joacă un rol important atît în laborator cît și în industrie. Despre protejarea grupării aminice în oxidări (vezi D.5.1.3. și D.6.2.1.) și caracterizarea aminelor și acizilor carboxilici prin trecerea lor în amide s-a discutat anterior.

Metodele descrise aici prezintă o importanță deosebită în *sinteza peptidelor*. În aceste sinteze se folosește reacția unui derivat reactiv de aminoacid, de exemplu clorura cu un al doilea aminoacid sub forma unui ester sau înglobat la capătul unei peptide. Pentru a orienta reacția într-o singură direcție, trebuie protejată gruparea amino și aminoacidului care funcționează drept componentă acil :



[7.51]

Drept grupări de protejare pot intra în discuție numai acei substituenți (Y din [7.51]), care după sinteza peptidei se pot îndepărta ușor, fără ca legătura peptidică să fie afectată. Grupările acetil sau benzoil, de exemplu, nu se pretează pentru acest scop. Foarte utilă

s-a dovedit gruparea carboxibenzilică (Cbz), care se introduce prin acilare cu cloroformiat de benzil („clorura de carbobenzoxi")[1]):

$$C_6H_5-CH_2O-COCl + H_2N-\underset{R}{CH}-COOH \xrightarrow[-HCl]{} C_6H_5-CH_2O-CO-NH-\underset{R}{CH}-COOH \qquad [7.52]$$

Din uretanul astfel format[2]), gruparea carbobenzoxi, ca toate resturile *O*- și *N*-benzilice, se poate scinda ușor pe cale reductivă (de exemplu prin hidrogenare catalitică), formîndu-se toluen și bioxid de carbon:

$$C_6H_5-CH_2O-CO-NH-\underset{R}{CH}-CO- + H_2 \xrightarrow{Pd} C_6H_5-CH_3 + CO_2 + H_2N-\underset{R}{CH}-CO- \qquad [7.53]$$

Se mai recomandă și folosirea acelor grupări de protejare care se pot îndepărta ușor hidrolitic sau aminolitic, cum ar fi gruparea trifluoroacetil sau ftalil. Aceasta din urmă se poate scinda sub acțiunea hidrazinei (vezi [2.54]).

Drept componentă acil se recomandă în locul clorurilor de acid (Z = Cl din [7.51]), azidele (Z = N_3) sau anhidridele mixte cu acidul carbonic, care se pot obține din aminoacizi și esteri clorcarbonici [3]) în prezența bazelor terțiare:

$$\begin{aligned} &Cbo-NH-\underset{R}{CH}-CO-N_3 + NH_2-\underset{R'}{CH}-COOR'' \xrightarrow{-NH_3} Cbo-NH-\underset{R}{CH}-CO-NH-\underset{R'}{CH}-COOR'' \\ &Cbo-NH-\underset{R}{CH}-CO-O-CO-OR'' + NH_2-\underset{R'}{CH}-COOH \\ &\longrightarrow Cbo-NH-\underset{R}{CH}-CO-NH-\underset{R'}{CH}-COOH + (HO-CO-OR'' \longrightarrow) CO_2 + R''OH \end{aligned} \qquad [7.54]$$

Se folosesc destul de frecvent esterii activați, de exemplu de *p*-nitrofenol sau de *N*-hidroxisuccinimidă (Z = *p*-nitrofenil din [7.51]):

$$\begin{aligned} &Cbo-NH-\underset{R}{CH}-CO-O-C_6H_4-NO_2 + H_2N-\underset{R'}{CH}-COOR'' \\ &\longrightarrow Cbo-NH-\underset{R}{CH}-CO-NH-\underset{R'}{CH}-COOR'' + HO-C_6H_4-NO_2 \end{aligned} \qquad [7.55]$$

---

[1]) *Esterii acidului clorocarbonic* (*cloroformic*) sînt clorurile-esteri ale acidului carbonic și se obțin prin alcooliza parțială a fosgenului (diclorura acidului carbonic), de exemplu

$$Cl-CO-Cl + HO-CH_2C_6H_5 \longrightarrow Cl-CO-OCH_2C_6H_5 + HCl$$

[2]) *Uretanii* (*esteri carbamici*) sînt esteri-amide ale acidului carbonic. Aceștia se formează, de exemplu, la aminoliza esterilor clorocarbonici:

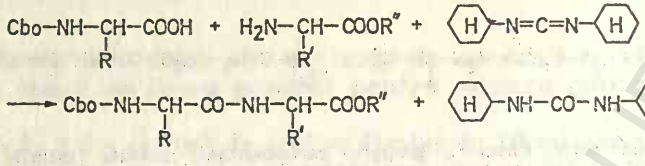
$$RNH_2 + Cl-CO-OR \longrightarrow RNH-CO-OR + HCl$$

Pentru prepararea lor prin adiția alcoolilor la izocianați, vezi D.7.1.7.

[3]) Este vorba de o acidoliză a esterilor clorcarbonici, vezi [7.73].

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

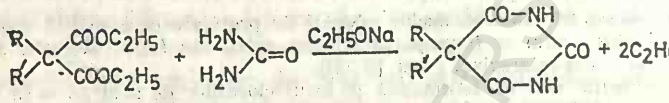
Formarea legăturii peptidice nemijlocit din grupa carboxi (Z = OH) reuşeşte în prezenţa carbodiimidelor:



[7.56]

Poliamidele (Nylon, Relon) constituie mase plastice şi fibre sintetice mult folosite. Nylonul 66 se obţine prin încălzirea sării hexametilendiaminice a acidului adipic prin policondensare, pe cînd Relonul se prepară din ε-caprolactamă (vezi D.9.2.1.4.).

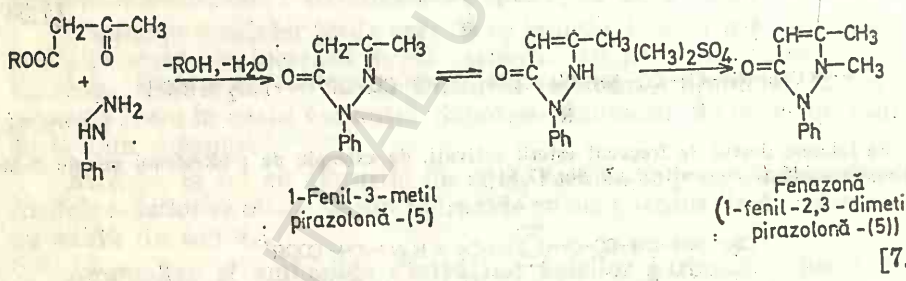
Ureidele adică amidele care se formează prin aminoliză cu uree prezintă importanţă în industria farmaceutică. Cele mai cunoscute sînt ureidele ciclice ale acidului malonic, adică derivaţii acidului barbituric:



[7.57]

Din această grupă fac parte sedativele şi hipnoticele cunoscute, ciclobarbitalul (Phanodorm), hexobarbitalul (Evipan), Kalypnon ş.a.

Reprezentanţi ai unei alte clase importante de medicamente se obţin prin condensarea esterilor β-cetonici cu fenilhidrazine, de ex. fenazona (antipirina) din esterul acetilacetic. Se formează mai întîi fenilhidrazona, care prin hidrazinoliză intramoleculară a grupării esterice trece într-un heterociclu. Metilarea pirazolonei conduce în final la fenozonă:



1-Fenil-3-metil pirazolonă-(5)

Fenazonă (1-fenil-2,3-dimetil-pirazolonă-(5))

[7.58]

Din această grupă mai face parte şi amidopirina (amino-fenazona, piramidonul), metapirina (novalgin) ş.a.

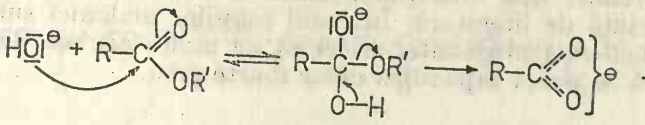
7.1.5.3. Hidroliza derivaţilor acizilor carboxilici

Reacţia esterilor şi amidelor cu apa decurge foarte încet chiar şi la cald deoarece aceste substanţe prezintă pe de o parte o activitate carbonilică redusă (vezi [7.3]), iar pe de altă parte apa posedă doar un caracter slab nucleofil. În prezenţa acizilor tari sau a alcaliilor şi la cald, esterii şi amidele reacţionează mult mai uşor.

Mecanismul hidrolizei esterilor catalizată de acizi corespunde esterificării directe, catalizate de acizi (vezi [7.43]). Hidroliza acidă se efectuează numai acolo unde acidul care se formează nu este stabil faţă de alcalii (de ex. la esterii acizilor graşi halogenaţi).

Mai uzuală este hidroliza catalizată de ioni de hidroxlil (saponificare), deoarece aceasta decurge mai rapid decît cea acidă: ionul de hidroxil

funcționează mai întîi ca bază cu putere nucleofilă mare și volum mic care se adiționează mult mai ușor la ester decît apa:

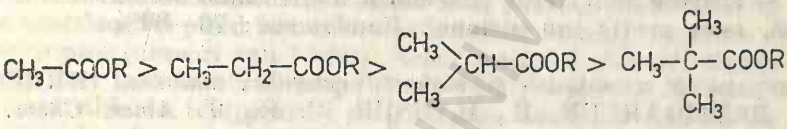


[7.59]

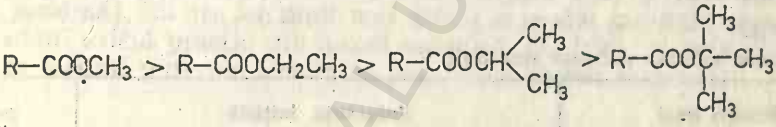
I II III

Mai mult chiar, ultima etapă a reacției (II→III) este ireversibilă (de ce?), astfel încît echilibrul de saponificare în mediu alcalin este și mai deplasat în favoarea hidrolizei. În același timp rezultă din [7.59] că sînt necesare cantități cel puțin echimolare de alcalii [1]).

În general, se saponifică mai ușor acei esteri care se și formează ușor, adică saponificarea depinde mult de activitatea electrofilă a grupării carbonilice (o măsură pentru această activitate este și tăria acidului care se formează; de ce?), precum și de factorii sterici, exact ca și esterificarea. Viteza de saponificare scade așadar în următoarea ordine:

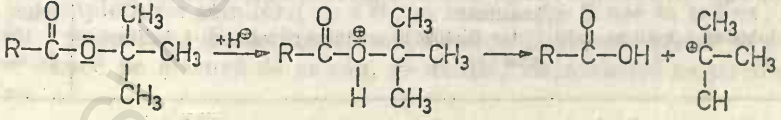


[7.60]

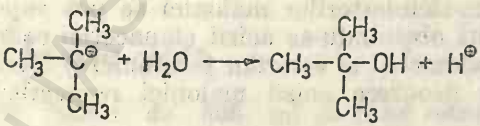


Foarte sensibili la hidroliză sînt esterii metilici ai acizilor tari, de exemplu esterul dimetilic al acidului oxalic, care se scindează sub acțiunea apei la temperatura camerei.

În timp ce esterii alcoolilor terțiari se saponifică foarte greu în mediu bazic, reacția catalizată de acizi decurge foarte ușor, contrar așteptărilor. Motivul rezidă în formarea prin intermediul esterului protonat al acidului carboxilic și a unui cation *terț*-alchilic sărac în energie, care în funcție de condițiile de reacție reacționează mai departe la un alcool terțiar (reacție S_N1) sau/și la o izoolefină (reacție $E1$) (vezi D.2 și D.3), de exemplu:



[7.61]



[1]) Din acest motiv denumirea de „reacție catalizată bazic" nu este chiar potrivită, deoarece catalizatorul participă ireversibil la reacție.

La saponificarea esterilor malonici [1]) trebuie ţinut seama că prima grupare esterică este mai uşor saponificabilă decît a doua (de ce?). Se pot prepara astfel relativ uşor esterii monoalchil malonici, pentru care se dă mai jos o referinţă de literatură. În cazul esterilor malonici substituiţi, deosebirile sînt şi mai pregnante, astfel că de multe ori cea de a doua grupare esterică se poate saponifica chiar foarte greu.

Mod de lucru general pentru saponificarea esterilor malonici substituiţi (tabelul 7.62).

Într-un balon cu fund rotund de 1 l se încălzeşte la reflux, timp de 4 ore, 1 mol din esterul respectiv cu 3,5 moli hidroxid de potasiu în 250 ml apă şi 500 ml etanol. Se evaporă apoi sub vid cea mai mare parte din alcool. Reziduul (sarea de potasiu) se dizolvă într-o cantitate suficientă de apă şi se picură răcind între timp cu gheaţă, acid clorhidric concentrat, pînă la $pH = 1$. Se extrage apoi de 5 ori cu eter. La termenii inferiori se recomandă o extracţie în perforator (vezi fig. A.92). Extractele eterice unite se spală cu puţină soluţie saturată de clorură de sodiu şi se usucă pe sulfat de magneziu. Se evaporă apoi eterul, şi acidul malonic rămas se recristalizează din acetonă, ester acetic sau metanol. Randament: 70—80%.

Prepararea *monometil-* şi *monoetil esterului malonic*: BRESLOW, D. S., BAUMGARTEN, E., HAUSER, C. R., *J. Amer. Chem. Soc.*, **66** (1944), 1287.

Tabelul 7.62

Saponificarea esterilor malonici substituiţi

Produs final	Substanţa iniţială	*p.t.*
Acid etil-malonic	Ester dietilic al acidului etil-malonic	111°C
Acid *n*-propil-malonic	Ester dietilic al acidului *n*-propil-malonic	96°C
Acid *n*-butil-malonic	Ester dietilic al acidului *n*-butil-malonic	101°C
Acid izobutil-malonic	Ester dietilic al acidului izobutil-malonic	108°C
Acid *n*-amil-malonic	Ester dietilic al acidului *n*-amil-malonic	82°C
Acid *n*-hexil-malonic	Ester dietilic al acidului *n*-hexil-malonic	106°C
Acid alilmalonic	Ester dietilic al acidului alil-malonic	105°C (benzen)
Acid dietilmalonic	Ester dietilic al acidului dietil-malonic	127°C
Acid ciclopropan-1,1-dicarboxilic	Ester dietilic al acidului ciclopropan-1,1-dicarboxilic	141°C (cloroform)
Acid ciclobutan-1,1-dicarboxilic	Ester dietilic al acidului ciclobutan-1,1-dicarboxilic	158°C (acetat)

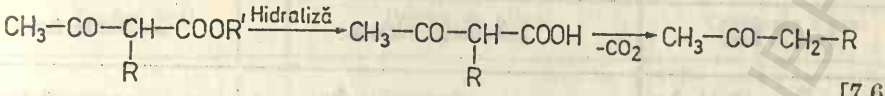
Analog cu obţinerea monoalchilesterilor malonici se pot saponifica şi esterii cianacetici substituiţi obţinîndu-se acizii cianacetici respectivi.

Saponificarea esterilor malonici şi ai esterilor β-cetonici [2]) oferă multiple posibilităţi preparative deoarece acizii malonici respectiv acizii

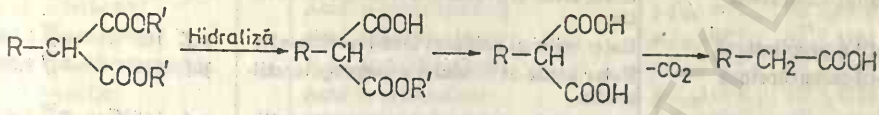
[1]) prepararea lor vezi la D.7.2.6. şi D.7.2.8.

[2]) Saponificarea şi decarboxilarea concomitentă a esterilor β-cetonici se mai numeşte şi *scindare cetonică*.

β-cetonici astfel formați se decarboxilează ușor astfel că devine accesibilă o multitudine de cetone respectiv acizi carboxilici, de exemplu:



[7.63]



[7.64]

Saponificarea β-cetoesterilor se face de obicei în soluție slab alcalină sau slab acidă. În domeniul puternic alcalin apare în prim plan ca reacție concurentă o așa-numită scindare acidă (vezi D.7.2.8.). Esterii malonici, în schimb, se pot saponifica foarte ușor în condiții alcaline (vezi tabelul 7.62).

Mecanismul decarboxilării acestor acizi a fost explicat anterior [3.46]. Acizii acetilacetici pierd bioxid de carbon chiar la temperaturi sub punctul lor de topire (deseori sub 100°C). Acizii malonici și acizii cianacetici, în schimb, sînt mai stabili și se pot izola fără probleme. Aceștia se decarboxilează abia la temperaturi mai ridicate decît punctul lor de topire.

Decarboxilarea este accelerată catalitic prin acizi și baze slabe (anilină, piridină). Ea are loc mult mai dificil în mediu puternic alcalin, cînd tot acidul există practic sub formă anionică. Dealtfel, și prin decarboxilare în mediul puternic alcalin se pot forma anioni stabilizați.

Mod de lucru general pentru scindarea cetonică a esterilor β-cetonici (tabelul 7.65).

A. Scindarea alcalină

Într-un balon de 2 l cu fund rotund și 3 gîturi, prevăzut cu agitator și refrigerent cu reflux, se agită timp de 4 ore la temperatura camerei 1 mol din esterul respectiv cu 1,5 moli hidroxid de sodiu în soluție apoasă 5%. În aceste condiții se saponifică esterul, iar acidul se decarboxilează parțial. Pentru completarea scindării de CO_2 se mai fierbe 6 ore la reflux, apoi se răcește și se extrage de mai multe ori cu eter. Extractul eteric se spală cu apă, se usucă pe clorură de calciu, se distilă, iar reziduul se purifică prin distilare.

B. Scindarea acidă

Într-un balon de 500 ml cu fund rotund se fierb 0,1 moli de β-cetoester cu 200 ml acid clorhidric 20% la reflux (3—6 ore), pînă cînd o probă adusă la $pH = 2—3$ cu hidroxid de sodiu diluat nu mai dă reacție pozitivă cu clorura ferică (reacție de identificare a esterilor β-cetonici). Se

Tabelul 7.65

Scindarea cetonică a esterilor acizilor β-cetonici

Produs final	Substanța inițială	Constante fizice
Metil-*n*-amilcetonă	Ester etilic al acidului α-*n*-butilacetilacetic	*p.f.* 151°C; n_D^{20} 1,4086
Metil-*n*-propilcetonă	Ester etilic al acidului α-etil-acetilacetic	*p.f.* 102°C; n_D^{20} 1,3902
Metil-izobutilcetonă	Ester etilic al acidului α-izopropilacetilacetic	*p.f.* 119°C; n_D^{20} 1,3956
Metilizoamilcetonă	Ester etilic al acidului α-izobutilacetilacetic	*p.f.* 142°C; n_D^{20} 1,4078
Dietilcetonă	Ester etilic al acidului α-propionilpropionic	*p.f.* 102°C; n_D^{20} 1,3922
1-Fenil-butanonă-(3)	Ester etilic al acidului α-benzilacetilacetic	$p.f._{15}$ 116°C; n_D^{20} 1,5130
Alilacetonă	Ester etilic al acidului α-alilacetilacetic	*p.f.* 139°C; n_D^{20} 1,4388
DL-Menten-(1)-onă-(3) (Piperitonă))[1]	Ester etilic al acidului 2-izopropil-2-(γ-oxobutil)-acetilacetic	$p.f._{20}$ 116°C; n_D^{20} 1,4848

[1]) Se lucrează după varianta A cu 2 moli de hidroxid. Astfel are loc întîi o condensare aldolică rezultînd derivatul ciclohexenonic corespunzător (formulare; vezi D.7.2.3).

răcește, se extrage de mai multe ori cu eter, se spală extractele eterice cu apă și se usucă pe clorură de calciu. După evaporarea eterului se distilă cetona.

Dacă în tabelul 7.65 nu se indică altceva, înseamnă că se pot folosi ambele variante. Randamentele sînt de cca 70%.

Ambele variante se pretează și la sinteze pe scară semimicro și la identificarea esterilor β-cetonici în analiza calitativă.

Pentru obținerea *fenilacetonei* (*bezilmetilcetona*) prin scindare cetonică din nitril α-fenilacetilacetic (nitril 2-acetil-2-fenilacetic; vezi tabelul 7.157): JULIAN, P. L., OLIVER, J. J., „Org. Syntheses", Coll. Vol. II, (1943), 391.

Mod de lucru general pentru decarboxilarea acizilor malonici substituiți (tabelul 7.66).

Acidul malonic în cauză (pentru preparare, vezi tabelul 7.62; se poate folosi și produsul brut) se încălzește pe baie într-un aparat de distilare pînă la 160—170°C, cînd se degajă violent bioxid de carbon. Reacția se finalizează prin vidare ușoară (30—50 torr) a instalației, iar apoi se distilă în vid tot acidul carboxilic.

Pentru purificare se mai distilă încă o dată sau se recristalizează. Randament: 80—85%.

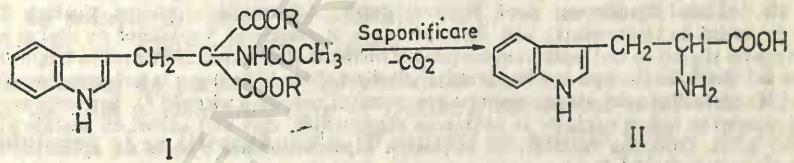
Tabelul 7.66

Decarboxilarea acizilor malonici substituiți

Produs final	Produs de plecare	Constante fizice
Acid butiric	Acid etilmalonic	*p.f.* 162°C; n_D^{20} 1,3980
Acid valerianic	Acid *n*-propilmalonic	$p.f._{23}$ 96°C; n_D^{20} 1,4080
Acid capronic	Acid *n*-butilmalonic	$p.f._{15}$ 102°C; n_D^{20} 1,4164
Acid 4-metil-pentanoic	Acid izobutilmalonic	$p.f._{13}$ 101°C; n_D^{20} 1,4140
Acid enantic	Acid *n*-amilmalonic	$p.f._{13}$ 114°C; n_D^{20} 1,4236
Acid caprilic	Acid *n*-hexilmalonic	$p.f._{16}$ 129°C; n_D^{20} 1,4280
Acid ciclobutancarboxilic[1])	Acid ciclobutan-1,1-dicarboxilic	$p.f._{15}$ 96°C; n_D^{20} 1,4430
Acid buten-(3)-carboxilic	Acid alilmalonic	$p.f._{16}$ 91°C; n_D^{20} 1,4283

[1]) Acidul ciclopropancarboxilic nu se poate obține prin reacția corespunzătoare din acid ciclopropandicarboxilic; deoarece inelul ciclopropanului posedă proprietăți asemănătoare cu legătura dublă olefinică, acest acid trece prin decarboxilare de preferință în butirolactonă.

Ca importanță preparativă, această reacție depășește mult prepararea cetonelor și a acizilor carboxilici simpli. De multe ori saponificarea și decarboxilarea esterilor β-cetonici și malonici constituie în sinteze mai complicate pasul de reacție cel mai important. Formulați ultimele două exemple din tabelul 7.66! Din esterii aminomalonici alchilați *N*-acilați (vezi D.8.2.3) se pot obține α-aminoacizii, de ex. acidul glutamic din esterul β-cianetilacetaminomalonic (vezi tabelul 7.237), precum și triptofanul ([7.67, II]) din esterul scatilacetaminomalonic (I; pentru sinteza lui I vezi [7.148]):



I II [7.67]

Saponificarea alcalină a esterilor se aplică de asemenea și la determinarea greutății echivalente respectiv a așa-numitului indice de saponificare a esterilor (de ex. în analiza cantitativă a grăsimilor).

Indicele de saponificare reprezintă cantitatea de hidroxid de potasiu în mg, care este necesară pentru hidroliza a 1 g de grăsime respectiv ester.

Determinarea greutății echivalente a unui ester.

1. Prepararea reactivului: **Se dizolvă la cald 3 g KOH în 15 ml dietilenglicol pur (a nu se încălzi peste 130°C), și soluția răcită se diluează cu 35 ml dietilenglicol. Soluția astfel obținută este aproximativ 1 normală.**

Pentru determinarea concentrației sale reale se scot 5 ml cu pipeta, se adaugă 10 ml apă distilată și se titrează cu HCl 0,1 *N* în prezență de fenolftaleină.

2. Saponificarea. Se pipetează exact 10 ml de hidroxid titrat într-un Erlenmeyer cu șlif la care se adaugă 0,4—0,6 g ester (cîntărit cu balanța analitică) și puțin porțelan poros, iar apoi se montează refrigerentul cu reflux (tub cu natronazbest pentru reținerea CO_2!).

Amestecul se agită mai întîi, apoi se încălzește timp de 15 minute la 120—130°C. Se lasă să se răcească sub 80°C, se toarnă puțină apă prin refrigerent pentru a spăla condensatul și se diluează soluția cu 15 ml apă. Hidroxidul neconsumat se retitrează cu HCl 0,1 N în prezență de fenolftaleină [1]).

În același mod se efectuează și o probă martor asupra unei probe fără ester. Consumul de hidroxid în proba martor se scade din consumul de hidroxid la saponificarea esterului.

3. Calculul:

$$x = \frac{E.1000}{nN} \qquad [7.68]$$

x = greutatea echivalentă a esterului

E = proba (în g)

n = consumul de soluție de reactiv (în ml)

N = normalitatea hidroxidului

Procedeele de hidroliză ale esterilor prezintă importanță tehnică deosebită pentru saponificarea grăsimilor și a uleiurilor.

Grăsimile și uleiurile naturale sînt esteri ai acizilor grași superiori cu glicerină, de obicei fiind esterificate 3 molecule de acid cu o moleculă de glicerină (trigliceride). Acidul cel mai frecvent întîlnit este acidul oleic care posedă o singură legătură dublă. În grăsimile animale componentele principale sînt acid palmitic și stearic, iar în uleiurile vegetale (uleiul de soia, de arahide etc.), acidul linolic cu două legături duble. Așa-numitele uleiuri sicative (de ex. uleiul de in, uleiul de terebentină), atît de importante în obținerea vopselelor de ulei și a lacurilor, mai conțin și acizi cu trei legături duble (acidul linolenic și eleostearic). Hidroliza trigliceridelor se face fie sub presiune (cu apă sau în prezența catalizatorilor bazici) sau la presiune normală în prezența catalizatorilor acizi, de exemplu cu așa-numitul reactiv Twitchell [2]). Saponificarea prin hidroxizi alcalini se aplică exclusiv la obținerea săpunurilor, care sînt săruri cu metale alcaline ale acizilor grași. Glicerina rezultată la obținerea săpunurilor are o serie de aplicații, despre care s-a vorbit deja (D.4.1.6).

Prin reducerea acizilor grași sau a esterilor se pot obține alcoolii grași corespunzători, care se prelucrează mai departe la detergenți (vezi D.7.1.8.1). Alcoolii grași se mai pot obține și prin saponificarea uleiului de cetacee, care conține esterii de acizi grași cu alcool cetilic și oleilic.

Hidroliza amidelor necesită condiții mult mai drastice decît hidroliza esterilor corespunzători (de ce?), de exemplu fierbere îndelungată de cîteva ore cu acizi minerali în soluție apoasă concentrată sau hidroxid alcalin concentrat. Condițiile de realizare sînt similare cu saponificarea

[1]) Pentru a verifica dacă în acest răstimp esterul s-a saponificat complet, se mai face o determinare paralelă la un timp dublu. Dacă cele două valori coincid, înseamnă că saponificarea a fost completă, în caz contrar se mărește timpul de reacție pînă cînd cele două valori devin concordante.

[2]) Este vorba de un amestec din acid sulfuric și un acid benzen- sau naftalinsulfonic acilat (printr-o reacție Friedel-Crafts) cu un acid oleic. Acidul sulfonic are rol de emulgator.

nitrililor, astfel că în locul nitrililor din tabelul 7.89 se pot folosi amidele corespunzătoare.

Hidroliza anhidridelor și halogenurilor de acizi decurge în schimb ușor, conform așteptărilor. Mai ales clorurile acizilor inferiori se hidrolizează imediat, printr-o reacție puternic exotermă, pe cînd clorurile acizilor superiori și aromatici, mai greu solubili în apă, reacționează lent. Aceleași considerente sînt valabile și pentru anhidridele de acizi. Hidroliza poate fi însă accelerată puternic, în toate cazurile, prin prezența alcaliilor sau a unor cantități catalitice de acizi minerali.

Această reacție prezintă o importanță mai redusă, deoarece anhidridele și halogenurile de acizi trebuiesc mai întîi preparate din acizi. Un caz particular îl constituie prepararea peracizilor din apă oxigenată, pentru care se dă un exemplu.

Obținerea acidului perbenzoic [1])

Se introduce într-un balon de 1 l cu 3 gîturi, prevăzut cu agitator, termometru interior și pîlnie picurătoare, 1 mol hidroxid de sodiu în 175 ml apă și se răcește soluția la 8°C. Sub agitare puternică se adaugă succesiv 0,5 ml apă oxigenată 30% și 185 ml etanol 96% la 8—10°C, precum și 37 ml clorură de benzoil, în picături, la 3—5°C. Se filtrează apoi prin frită de sticlă, iar filtratul se introduce într-o pîlnie de separare de 1,5 l peste 100 ml eter și cca 150 g gheață mărunțită. Se acidulează cu acid sulfuric 10% față de metiloranj și se adaugă atîta apă, încît sulfatul de sodiu care s-a depus să se dizolve aproape complet. Se separă apoi faza apoasă și se mai extrage încă de două ori cu cîte 50 ml eter. Reziduul de pe frita de sticlă se dizolvă în 500 ml de apă cu gheață, se filtrează și se tratează ca filtratul de mai sus. Soluțiile eterice se unesc, se spală cu apă și de trei ori cu cîte 60 ml de soluție de sulfat de amoniu 40%, se usucă pe sulfat de sodiu anhidru și se păstrează în frigider.

Conținutul de peroxid se determină în fiecare caz, luîndu-se 2 ml din soluția de acid perbenzoic, care se tratează cu 30 ml soluție de KI 20%, se acidulează și se titrează după 10 minute cu soluție 0,05 *N* de tiosulfat.

Soluția eterică se poate folosi direct pentru epoxidări (vezi D.4.1.6).

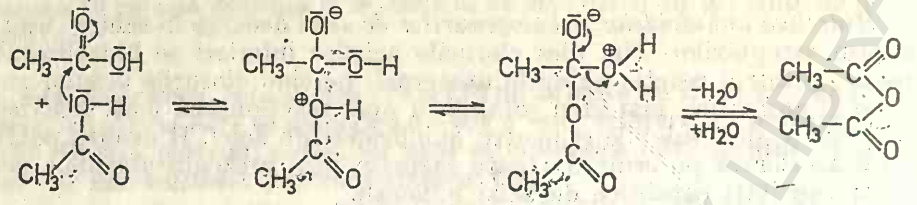
7.1.5.4. Acidoliza acizilor carboxilici și a derivaților lor

Acizii carboxilici sînt capabili să reacționeze cu derivați carbonilici în calitate de parteneri nucleofili, puterea lor nucleofilă fiind însă redusă.

În condițiile obișnuit blînde ale reacțiilor organice, gruparea carboxilică nu reacționează cu acizii carboxilici. La temperaturi mai mari însă se poate forța reacția, de ex. în cazul acidului acetic, prin încălzire la 700—900°C, cînd se formează anhidrida acetică, care în aceste condiții

[1]) KERGOMAR, A., PHILIBERT-BIGON, *J., Bull. Soc. Chim. France, 1958*, 334.

însă se transformă imediat în cetenă (vezi [3.47]):



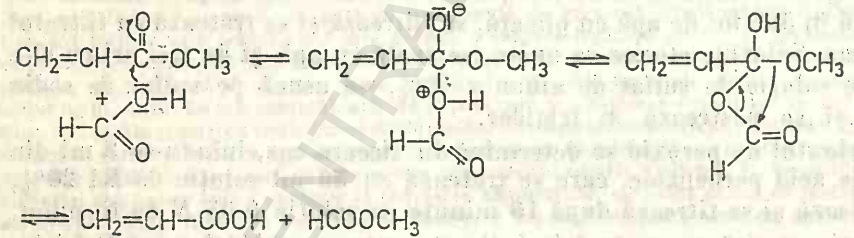
[7.69]

Mult mai ușor se formează anhidridele ciclice cu cinci sau șase atomi în ciclu din acizii dicarboxilici corespunzători. Acidul ftalic, de exemplu, prin încălzire la 180°C trece în anhidridă. A se formula reacțiile analoage ale acidului maleic, succinic și glutaric! De ce nu se poate obține din acidul fumaric anhidrida corespunzătoare?

Anhidrida ftalică și maleică sînt produși intermediari importanți din punct de vedere tehnic (vezi D.6.5.1.).

În cazul reacției acizilor carboxilici cu hidracizii halogenați, echilibrul reacției [7.69] este deplasat spre produșii de plecare, astfel încît halogenurile de acizi nu se pot obține în felul acesta.

La esterii carboxilici, acidoliza are loc uneori relativ ușor, mai ales atunci cînd se folosește un acid puternic. Astfel, din metilesterul acrilic și acid formic în prezența urmelor de acid sulfuric se obține în randament de cca 75%, metilesterul formic și acid acrilic:



[7.70]

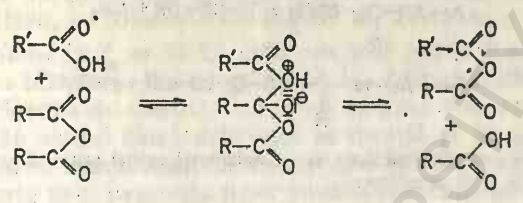
O reacție analoagă își găsește aplicare în analiza calitativă, cînd prin încălzirea unui ester carboxilic cu acid 3,5-dinitrobenzoic în prezența unor cantități catalitice de acid sulfuric se obține 3,5-dinitrobenzoatul alcoolului din esterul respectiv.

Obținerea esterilor 3,5-dinitrobenzoici prin acidoliza esterilor carboxilici
(Mod de lucru general pentru analiza calitativă).

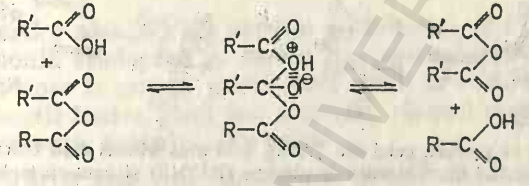
Cca 0,5 ml din esterul respectiv se amestecă cu 0,5 g acid 3,5-dinitrobenzoic fin pulverizat, se adaugă o picătură mică de acid sulfuric concentrat și se încălzește 30 de minute la reflux pe baie, iar în cazul esterilor cu punct

de fierbere mai ridicat, la 150°C. După răcire se dizolvă amestecul în 30 ml eter, se elimină acidul prin două extracții cu soluție de sodă în exces (Atenție! Degajare violentă de CO_2, spumegare!) și se spală cu apă. Reziduul care rămîne după evaporarea eterului se dizolvă în cît mai puțin alcool fierbinte, se filtrează și se adaugă pînă la prima tulburare. Prin răcire cristalizează esterul acidului dinitrobenzoic.

Cel mai ușor se acidolizează halogenurile și anhidridele de acizi.
Reacția unui acid carboxilic cu o anhidridă de acid conduce la următoarele echilibre:



[7.71a]



[7.71b]

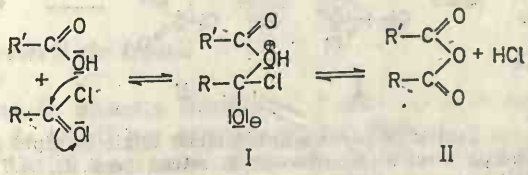
Se formează mai întîi anhidrida mixtă, care este atacată acidolitic de o altă moleculă de acid carboxilic și trece astfel în anhidrida simetrică. Stabilirea echilibrului este accelerată de cantități catalitice de acid mineral. Reacția servește pentru prepararea anhidridelor de acizi superiori sau a anhidridelor de acizi dicarboxilici, reacție care are loc cel mai ușor.

Pentru a obține un randament bun, trebuie să se îndepărteze încontinuu acidul carboxilic (RCOOH din [7.71]) prin distilare. Acidul trebuie să aibă un punct de fierbere mult mai scăzut decît anhidrida formată. Se folosește de cele mai multe ori anhidrida acetică (ieftină) drept acceptor de apă.

Obținerea anhidridei acidului 3-nitroftalic[1])

Într-un balon cu fund rotund prevăzut cu refrigerent de reflux se introduce 1 mol de acid 3-nitroftalic, care se tratează cu 2 moli de anhidridă acetică și se fierbe la reflux pînă la dizolvarea acidului. Se toarnă într-un pahar, se lasă să se răcească și se amestecă cu 150 ml eter lipsit de alcool. Masa cristalină se filtrează și se recristalizează. Randament 80%; *p.t.* 169°C (acetonă, benzen).

Reacția halogenurilor de acid cu acizi carboxilici poate să conducă de asemenea la anhidride (vezi și [7.75] — [7.78]):



[7.72]

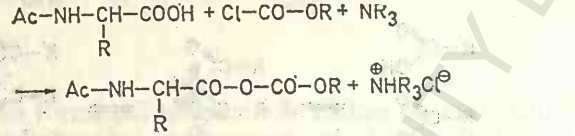
I II

[1]) După NICOLET, B. H., BENDER, J. A., „Org. Syntheses", Coll. Vol. I, (1956), 410.

Şi în acest caz se formează întîi anhidrida mixtă [7.72], II, care în condiţiile de reacţie existente se poate transforma conform ecuaţiei [7.71b] în anhidridă simetrică. Cînd se urmăreşte obţinerea unor randamente mari, acidul clorhidric format trebuie îndepărtat din echilibru prin încălzire. Un reactiv des utilizat este clorura de acetil, care de exemplu transformă acidul succinic, prin încălzire la reflux în anhidridă.

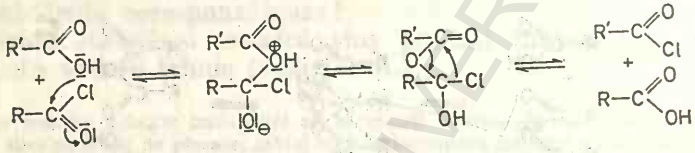
În condiţii blînde reuşeşte şi reacţia acizilor cu halogenuri de acizi în prezenţa piridinei sau a altor baze terţiare, care leagă hidracidul halogenat, sau în prezenţa sărurilor alcaline ale acizilor carboxilici. În acest mod se pot obţine şi anhidridele mixte[1]).

Anhidridele mixte ale aminoacizilor şi acidului carbonic prezintă importanţă în sinteza peptidelor şi au fost discutate deja la [7.54]:



[7.73]

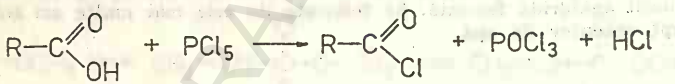
Halogenurile de acil pot reacţiona şi cu acizi carboxilici schimbîndu-şi probabil funcţia de clorură de acid, în felul următor:



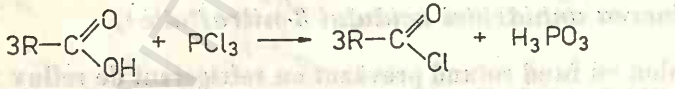
[7.74]

Această reacţie se preferă celei din [7.72], mai ales atunci cînd clorura de acid formată (R'COCl) este mai volatilă decît clorura de plecare (RCOCl) şi aceasta trebuie deci îndepărtată în mod continuu din echilibru [7.74] prin distilare. Un astfel de caz prezintă obţinerea clorurilor de acizi inferiori cu ajutorul clorurii de benzoil.

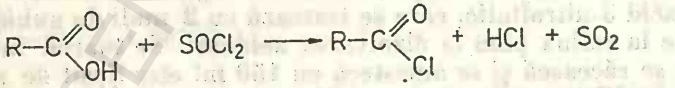
Metoda cea mai importantă şi generală de obţinere a clorurii de acil este însă reacţia acizilor carboxilici cu cloruri de acizi *anorganici*, cum ar fi triclorura de fosfor, pentaclorura de fosfor şi clorura de tionil:



[7.75]

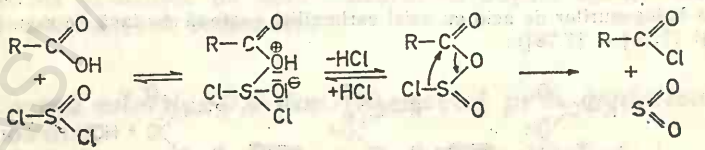


[7.76]



[7.77]

Reacţia cu clorura de tionil se poate formula analog cu [7.74]:



[7.78]

I II

[1]) Un alt procedeu pentru prepararea anhidridelor mixte de tipul general $CH_3CO-O-CO-R$ constă în adiţia unui acid carboxilic la cetenă (vezi, D.7.1.7). Anhidridele mixte se „disproporţionează" uşor, de multe ori chiar la distilare precaută, în cele două anhidride simetrice.

Pentaclorura de fosfor este reactivul cel mai energic, dar se utilizează din el doar un singur atom de clor. Se folosește în general numai atunci cînd clorura de acid nu se poate obține cu triclorura de fosfor sau cu clorura de tionil.

Triclorura de fosfor nu reacționează conform ecuației stoichiometrice [7.76], deoarece se formează întotdeauna și puțină anhidridă mixtă și se scindează acid clorhidric. Cît timp excesul de triclorură de fosfor, cu punct de fierbere 75°C, se poate separa ușor de clorura de acid formată prin simplă distilare, se folosește de regulă un exces mic de clorură.

Clorura de tionil (*p.f.* = 79°C) este cea mai puțin reactivă și se folosește întotdeauna în exces. Nu se pretează la obținerea clorurilor volatile de acizi (de ex. clorură de acetil), deoarece acestea sînt antrenate de bioxidul de sulf și de acidul clorhidric care se degajă și în același timp este dificilă și separarea reactivului în exces prin distilare. Eficacitatea clorurii de tionil crește prin prezența unor cantități catalitice de dimetilformamidă (vezi pag. 686).

Reacția sărurilor alcaline ale acizilor carboxilici cu oxiclorură de fosfor, clorură de tionil, triclorură de fosfor sau pentaclorură de fosfor, prezintă importanță doar în cazuri particulare, cum ar fi de exemplu sinteza unei cloruri de acetil foarte pură sau a acelor cloruri de acizi care nu se pot distila în prezența acidului clorhidric.

Toate preparările necesită aparatură uscată și reactivi anhidri.

Mod de lucru general pentru obținerea clorurilor de acizi (Tabelul 7.79).

Atenție! **În reacție se formează acid clorhidric respectiv acid clorhidric și bioxid de sulf. A se lucra sub nișă!**

A. Folosirea triclorurii de fosfor

Într-un balon cu fund rotund se tratează 1 mol de acid carboxilic cu 0,4 moli de triclorură de fosfor per grupare carboxilică, se agită de cîteva ori și se lasă să stea peste noapte în absența umidității. De asemenea, se poate încălzi la reflux pe baia de apă, timp de 3 ore la 50°C. Se decantează apoi de pe acidul fosforos depus la fundul balonului și se distilă fracționat. Dacă clorura de acid are punct de fierbere sub 150°C (valabil eventual și la *p.f.* în vid), se poate distila și direct de pe acidul fosforos.

Metoda se poate aplica și la scară semimicro.

B. Folosirea clorurii de tionil

Se fierbe la reflux în absența umidității 1 mol de acid carboxilic cu cîte 1,5 moli clorură de tionil per grupare carboxilică, pînă la încetarea degajării de gaz. Se distilă apoi excesul de clorură de tionil pe baia de apă; clorura de tionil recuperată se poate refolosi în alte sinteze. Se distilă reziduul, eventual la vid. Dacă clorura de acid formată se va folosi nedisti-

Tabelul 7.79

Cloruri de acizi carboxilici

Clorura de acid	Varianta	Constante fizice	Randament %	Observații
Clorură de acetil	A	*p.f.* 51°C n_D^{20} 1,3898	65	Se folosește doar 90% din cantitatea teoretică de triclorură de fosfor (de ce?)
Clorură de tricloracetil	B	*p.f.* 118°C n_D^{20} 1,4695	80	Se adaugă cîteva picături de piridină sau dimetilformamidă drept catalizator.
Clorură de propionil	A	*p.f.* 80°C n_D^{20} 1,4051	80	Se folosește doar 90% din cantitatea teoretică de triclorură de fosfor.
Clorură de *n*-butiril	A, B	*p.f.* 102°C n_D^{20} 1,4126	87	
Clorură de *i*-butiril	A	*p.f.* 92°C n_D^{20} 1,4079	80	Coloană
Clorură de stearoil	B	$p.f._{0,4}$ 165°C *n.t.* 24°C	80	
Diclorura acidului adipic	A, B	$p.f._{18}$ 128°C	85	
Diclorura acidului sebacic	B	$p.f._{11}$ 166°C	80	
Clorura acidului fenilacetic (clorură de fenacetil)	A, B	$p.f._{14}$ 96°C n_D^{24} 1,5317	90	
Clorura acidului cinamic	B	$p.f._{16}$ 147°C *p.t.* 36°C	80	Se adaugă cîteva picături de piridină sau dimetilformamidă drept catalizator.
Clorură de benzoil	A, B	$p.f._{9}$ 71°C n_D^{20} 1,5537	80	
Clorură de *p*-metoxi-benzoil	A, B	$p.f._{14}$ 140°C	80	
Clorură de acid *p*-toluic	A, B	$p.f._{10}$ 95°C	80	
Clorură de *p*-clor-benzoil	A, B	$p.f._{15}$ 110°C; *p.t.* 16°C	80	
Clorură de *m*-clor-benzoil	A, B	$p.f._{15}$ 110°C	80	
Clorură de *p*-brom-benzoil	A, B	$p.f._{15}$ 120°C *p.t.* 42°C	80	
Clorură de *m*-brom-benzoil	A, B	$p.f._{15}$ 123°C	80	
Clorură de *p*-nitro-benzoil	A, B	$p.f._{15}$ 154°C *p.t.* 72°C	70	
Clorură de *m*-nitro-benzoil	A, B	$p.f._{18}$ 155°C *p.t.* 35°C	80	
Clorură de 3,5-dinitro-benzoil	B	$p.f._{12}$ 196°C *p.t.* 67°C	70	
Clorură de α-naftoil	A, B	$p.f._{10}$ 163°C *p.t.* 26°C	70	

lată, se îndepărtează ultimele resturi de clorură de tionil prin încălzire pe baia de apă la vidul trompei de apă. (Trebuie avut grijă să nu se încălzească prea puternic, ca să nu fiarbă și clorura de acid!)

Metoda poate fi aplicată și pe scară semimiero.

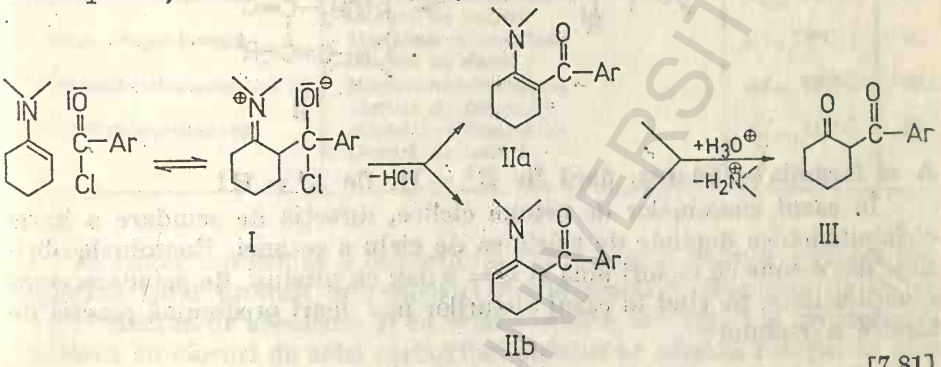
Clorura simetrică de ftaloil din anhidridă ftalică și pentaclorură de fosfor: OTT, E., „Org. Syntheses", Coll. Vol. II (1943), 528.

7.1.5.5. Reacțiile derivaților de acizi carboxilici cu enamine

Enaminele a căror preparare a fost descrisă în D.7.1.1, pot reacționa de asemenea ca amine viniloage cu derivații acizilor carboxilici prin atomul lor de carbon negativat din β

[7.80]

Enamina acilată se obține de obicei în randamente bune din clorurile de acizi aromatici, cînd se formează atît combinația cu legătura dublă conjugată ([7.81], IIa), cît și sistemul neconjugat IIb. Prin hidroliză ambii produși trec în combinația β-dicarbonilică [7.81, III):

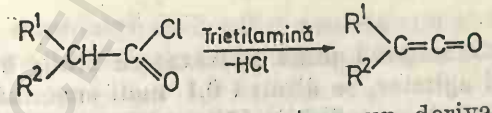


[7.81]

Acidul clorhidric rezultat în reacție se leagă de obicei cu o bază auxiliară, de ex. trietilamină anhidră, deoarece în caz contrar acidul ar lega sub formă de sare pînă la 50% din enamina introdusă. (De ce nu se adiționează acidul clorhidric la enamina acilată II?).

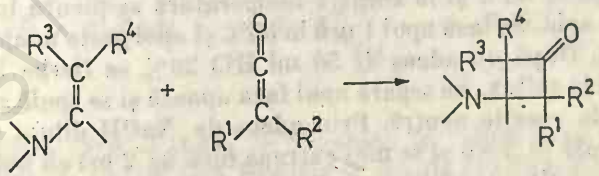
În unele cazuri, de exemplu la acilarea cu esteri clorformici, procedeul de mai sus nu poate fi aplicat și de aceea se lucrează cu exces de enamină.

Clorurile de acizi carboxilici alifatici, care la atomul de carbon α posedă un hidrogen mobil, reacționează cu enamina sau cu baza auxiliară, formînd în primă instanță cetene [1]):

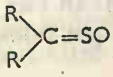


[7.82]

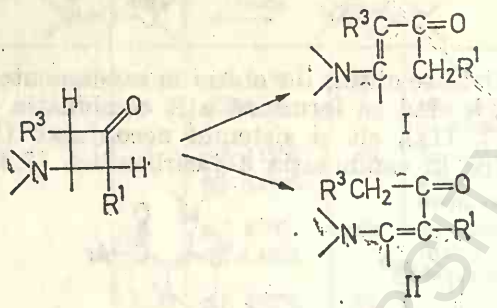
Enamina formează ulterior cu cetena un derivat ciclobutanonic:



[7.83]

[1]) vezi D.3.1.5. În mod analog, reacționează clorurile de acizi sulfonici alifatici, generînd sulfene: 

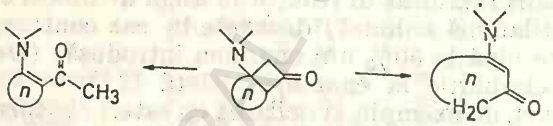
Cînd $R^2 = R^4 = H$, atunci ciclul ciclobutanonic este instabil din punct de vedere termic și în cazul distilării, de exemplu, are loc o descompunere a acesteia, formîndu-se cei doi produși posibili de scindare:



[7.84]

A se formula scindarea, dacă fie $R^2 = H$, fie $R^4 = H$!

În cazul enaminelor de cetone ciclice, direcția de scindare a bazei ciclobutanonice depinde de mărimea de ciclu a cetonei. Enaminele obținute din cetone cu cicluri pînă la $n = 9$ dau ca produși de scindare combinații acilate, pe cînd în cazul ciclurilor mai mari predomină reacția de lărgire a ciclului:



[7.85]

Mod de lucru general pentru obținerea β-dicetonelor prin acilarea enaminelor (tabelul 7.86).

Într-un balon de 250 ml cu 3 gîturi, prevăzut cu pîlnie de picurare, refrigerent de reflux și agitator, se dizolvă 0,1 moli enamină și 0,12 moli de trietilamină (distilată de pe sodiu) în 150 ml benzen anhidru. Se încălzește pe baie de apă la 35°C și la această temperatură se picură încet 0,12 moli de clorură de acid. Se lasă apoi 1 oră la 35°C și apoi peste noapte la temperatura camerei. După un adaos de 50 ml HCl 20% se fierbe 30 de minute sub agitare și la reflux. Se separă apoi faza apoasă și se spală stratul organic cu apă pînă la reacție neutră. Prin adaos de NaOH diluat se aduce faza apoasă la un $pH = 5—6$ și se mai extrage încă de 2 ori cu benzen. Extractele benzenice unite se usucă pe sulfat de sodiu. După distilarea solventului se distilă la vid (între limite mari de temperatură). În caz că se urmărește scindarea de acizi, cetonele acilate obținute se pot folosi și nepurificate.

Tabelul 7.86

Dicetone prin acilarea enaminelor

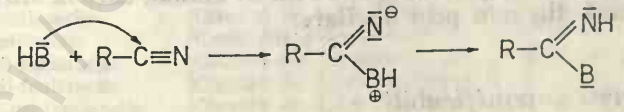
Produs final	Substanţă iniţială	*p.f.*	Randament %
2-Acetil-ciclohexanonă	Morfolino-ciclohexenă Clorură de acetil	$p.f._{18}$ 112°C	50
2-Propionil-ciclohexanonă	Morfolino-ciclohexenă Clorură de propionil	$p.f._{12}$ 144°C	60
2-Butiril-ciclohexanonă	Morfolino-ciclohexenă Clorură de butiril	$p.f._{15}$ 125°C	55
2-Acetil-ciclopentanonă	Morfolino-ciclopentenă Clorură de acetil	$p.f._{8}$ 78°C	60
2-Propionil-ciclopentanonă	Morfolino-ciclopentenă Clorură de propionil	$p.f._{15}$ 108°C	60
2-Butiril-ciclopentanonă	Morfolino-ciclopentenă Clorură de butiril	$p.f._{15}$ 112°C	65

Enaminele prezintă o importanţă mare pentru chimia organică preparativă fiind produşi intermediari foarte reactivi. Reacţiile de acilare se pot efectua de asemenea şi cu cetene izolate, izocianaţi şi izotiocianaţi. Acilarea cu cloruri de acizi carboxilici alifatici se alătură reacţiei cu acizi clorsulfonici alifatici şi trietilamină (formare de sulfene). A se formula această reacţie!

O importanţă preparativă deosebită o prezintă alchilarea enaminelor cu olefine electrofile şi acetilene activate, vezi [7.236], cînd apar de asemenea ca produşi de reacţie derivaţii ciclobutanici:

7.1.6. Adiţia bazelor la nitrili

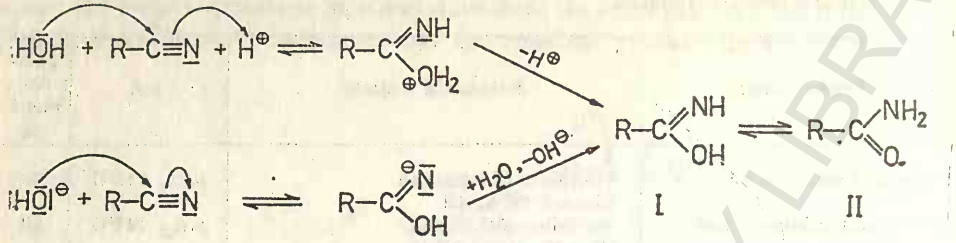
Nitrilii sînt combinaţii carbonilice analoage cu azot, care adiţionează bazele cu formare de derivaţi carboxilici analogi cu azot:



[7.87]

La hidroliză (HB = H_2O) se formează în felul acesta acizi imidocarboxilici, care se transformă imediat în amide ([7.88], I—II) Deoarece activitatea carbonilică a grupării nitrilice este redusă (vezi [7.6]), se poate realiza saponificarea numai cu acizi tari în concentraţii mari (de ex. acid clorhidric concentrat, acid sulfuric 20—75%) sau cu hidroxizi

alcalini 10—50%):



[7.88]

În condiţiile de reacţie ale saponificării nitrililor se hidrolizează amidele formate în general imediat mai departe la acizi carboxilici (vezi D.7.1.5.3). În anumite condiţii, de exemplu cu acid sulfuric 96% la temperatura camerei, se poate opri însă hidroliza la faza de amidă.

Facilitatea hidrolizei creşte de la gruparea nitrilică terţiară la cea primară. Nitrilii aromatici cu substituenţi voluminoşi în *orto* se saponifică foarte greu (de ce?). În cazul nitrililor care chiar în condiţii foarte drastice se hidrolizează foarte greu se poate folosi o cale indirectă, şi anume, în locul apei, care este slab nucleofilă, se foloseşte hidrogenul sulfurat puternic nucleofil. Tioamidele astfel formate se pot apoi saponifica cu uşurinţă fie acid, fie alcalin. A se formula aceste reacţii!

Saponificarea nitrililor se efectuează cel mai des în mediu acid. Deoarece condiţiile de reacţie, mai ales în privinţa concentraţiei de acid, variază puternic, se dă în cele ce urmează un mod de lucru numai pentru saponificarea alcalină.

Mod de lucru general pentru saponificarea nitrililor (tabelul 7.89).

A. Nitrili uşor saponificabili

1 mol de nitril se fierbe cu 2 moli de NaOH apos sub forma soluţiei de 25% la reflux, pînă la încetarea degajării de amoniac (4—10 ore, sub nişă!). Pentru a evita cristalizarea pe refrigerent, se adaugă în cazul nitrililor solizi, antrenabili cu vapori de apă, 80 ml de etanol, care la sfîrşitul reacţiei se îndepărtează din nou prin distilare.

B. Nitrili greu saponificabili

1 mol de nitril şi 2 moli de KOH dizolvat în 400 ml de mono-, di- sau trietilenglicol se fierb uşor la reflux, pînă la încetarea degajării de amoniac (cca 5 ore). Apoi se diluează cu un volum dublu de apă.

Prelucrare: Soluţia apoasă se acidulează la rece cu acid sulfuric 20%, iar acidul carboxilic precipitat se filtrează, se spală cu apă şi se recristalizează. Acizii lichizi sau uşor solubili în apă se extrag de mai multe ori cu

eter. După uscare cu clorură de calciu se evaporă eterul, iar reziduul se recristalizează sau se distilă. Randament 70—95%.

Metoda se poate aplica și la scara semimicro.

α-Hidroxi-nitrilii se pot saponifica numai în mediu acid, de exemplu din *cianhidrina benzaldehidei* se obține *acidul mandelic*: CORSON, B. B. și a., „Org. Syntheses", Coll. Vol. I (1941), 336; hidroliza parțială a unui nitril cu ajutorul unui schimbător de ioni bazic: *amida acidului nicotinic* din *3-cian-piridină*: GALAT, A., *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 3945

Tabelul 7.89

Acizi carboxilici prin saponificarea nitrililor

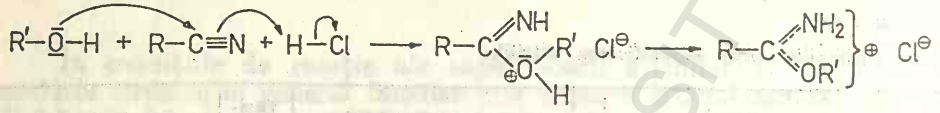
Produs final	Substanță inițială[1])	Varianta	Constante fizice
Acid *n*-valerianic	*n*-Valeronitril	A	$p.f_{15}$ 87°C n_D^{20} 1,3952
Acid *n*-capronic	*n*-Capronitril	A	$p.f._{16}$ 101°C n_D^{20} 1,4150
Acid oenantic	Cianură de *n*-hexil	A	$p.f._{11}$ 115°C n_D^{20} 1,4236
Acid *n*-tridecanic	Cianură de *n*-dodecil	A	*p.t.* 43°C (apă/alcool)
Acid succinic	Nitril succinic	A	*p.t.* 185°C (apă)
Acid glutaric	Nitril glutaric	A	*p.t.* 98°C $p.f._{10}$ 196°C
Acid adipic	Nitril adipic	A	$p.f._{10}$ 205°C *p.t.* 152°C (acid acetic glacial)
Acid fenilacetic	Cianură de benzil	A	$p.f._{12}$ 144°C *p.t.* 78°C (apă)
Acid 4-metoxi-fenilacetic	Cianură de 4-metoxi-benzil	A	*p.t.* 86°C (apă)
Acid 3,4-dimetoxi-fenilacetic (Acid homoveratric)	Cianură de 3,4-dimetoxi-benzil	A	*p.t.* 98°C (apă) (produs uscat) Hidrat: *p.t.* 68°C
Acid 2,5-dimetoxi-fenilacetic	Cianură de 2,5-dimetoxi-benzil	B	*p.t.* 124°C (apă)
Acid *o*-clor-fenilacetic	Cianură de *o*-clorbenzil	B	*p.t.* 96°C (apă)
Acid *p*-clor-fenilacetic	Cianură de *p*-clorbenzil	A	*p.t.* 106°C (apă)
Acid *m*-clor-fenilacetic	Cianură de *m*-clorbenzil	A	*p.t.* 78°C (apă)
Acid *o*-brom-fenilacetic	Cianură de *o*-brombenzil	B	*p.t.* 104°C (acid acetic glacial)
Acid *m*-brom-fenilacetic	Cianură de *m*-brombenzil	A	*p.t.* 100°C (apă)
Acid *p*-brom-fenilacetic	Cianurăde *p*-brombenzil	A	*p.t.* 116°C (apă)
Acid 2,4-dimetil-fenilacetic	Cianură de 2,4-dimetilbenzil	B	*p.t.* 106°C (apă)
Acid 2,5-dimetil-fenilacetic	Cianură de 2,5-dimetilbenzil	B	*p.t.* 128°C (apă)
Acid 2,4,6-trimetil-fenilacetic (acid mesitil-acetic)	Cianură de 2,4,6-trimetilbenzil	B	*p.t.* 168°C (alcool diluat sau ligroină)
Acid α-naftilacetic	α-Naftilacetonitril	B	*p.t.* 133°C (apă)

[1]) Ca produs de plecare se poate folosi cu același succes amida corespunzătoare a acidului carboxilic.

(1948)[1]). *Acidul malonic din acid cloracetic prin intermediul acidului cianacetic*: WEINER, N., „Org. Syntheses", Coll. Vol. II (1943), 376.

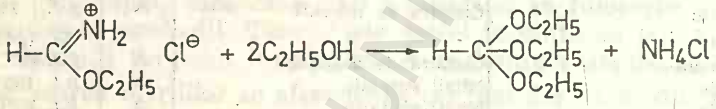
Nitrilii se pot prepara ușor cu ajutorul sintezei Kolbe (vezi D.2.5.8), prin cianoetilare, cianacetilare și reacții asemănătoare (vezi [7.140] și [7.236]). Saponificarea nitrililor se alătură de regulă acestor sinteze, prezentînd importanță preparativă și tehnică pentru sinteza acizilor carboxilici. De asemenea și hidroxi- și aminoacizii sînt ușor accesibili prin intermediul cianhidrinelor (vezi D.7.2.1.) respectiv prin sinteza Strecker (vezi [7.122]). A se culege exemple semnificative din literatura citată!

În prezența acidului clorhidric anhidru se adiționează alcoolul la nitrili obținîndu-se *clorhidrații imidoesterilor* („Iminoeteri").



[7.90]

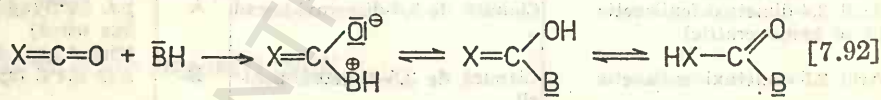
Imidoesterii se saponifică ușor sub acțiunea apei trecînd în esteri carboxilici. Prin alcooliză se formează esteri ai acizilor ortocarboxilici. Astfel se poate obține de ex. ortoformiatul de etil:



[7.91]

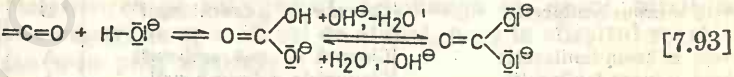
7.1.7. Adiția bazelor la unele combinații carbonilice speciale (bioxid de carbon, sulfură de carbon, izocianați, izotiocianați, cetene)

Combinațiile carbonilice cu legături duble cumulate adiționează baze formînd derivați carboxilici:



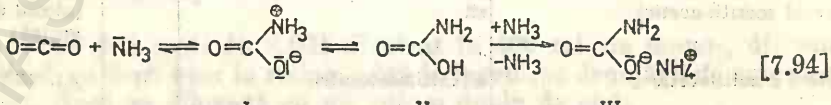
[7.92]

Astfel, din *bioxid de carbon* cu hidroxizi alcalini rezultă carbonați bazici, care trec în carbonați cu excesul de reactiv:



[7.93]

În mod analog amoniacul formează acidul carbamic instabil ([7.94], II), care cu excesul de amoniac trece în carbamatul de amoniu (III):



I II III

[7.94]

[1]) În locul schimbătorilor de ioni IRA—400 sau Wofatit SBW se poate folosi cu același efect și Vionit AS—11. (N.T.)

Din sarea de amoniu a acidului carbamic se poate obține uree conform sintezei amidelor din sărurile de amoniu ale acizilor carboxilici (vezi [7.49]) în prezență de amoniac la 150°C și 35 atm. Acest procedeu se folosește la scară industrială extinsă.

Sulfura de carbon, fiind un analog cu sulf al bioxidului de carbon, adiționează în mediu alcalin relativ ușor alcoolii și aminele formînd sărurile-esteri ai acidului ditiocarboxilic (xantogenați [7.95]) respectiv ditiocarbamați ([7.96]):

$$ROH + S{=}C{=}S \xrightleftharpoons{NaOH} S{=}C(\bar{S}I^{\ominus})(OR)\ Na^{\oplus} \qquad [7.95]$$

Xantogenat

$$RNH_2 + S{=}C{=}S \xrightleftharpoons{NaOH} S{=}C(\bar{S}I^{\ominus})(NHR)\ Na^{\oplus} \qquad [7.96]$$

Ditiocarbaminat

A se clarifica mersul reacției și acțiunea hidroxidului! Xantogenații sînt produși de plecare pentru piroliza esterică după Ciugaev (vezi D.3.2). Ditiocarbamații pot servi la obținerea izotiocianaților (R—N=C=S). A se informa despre aceștia din manuale!

Izotiocianații (senevolii) și mai ales izocianații analogi (R—N=C=O) și *cetenele* (R—CH=C=O) sînt combinații carbonilice reactive care adiționează ușor apa, alcoolul, aminele și alți reactivi nucleofili. A se formula pe baza ecuației [7.92] următoarele ecuații importante:

Acid izocianic + amoniac → uree (Wöhler)
Izocianat + apă → acizi carbamici *N*-substituiți
→ CO_2 + amine (v. [9.20])
Izocianat + alcooli → uretani (vezi și nota de picior 2, p. 451)
Izocianat + amoniac (amine) → uree *N*-substituită
Izotiocianat + amoniac (amine) → tiouree *N*-substituită
Cetenă + alcooli → acetați
Cetenă + amoniac (amine) → acetamide
Cetenă + acid acetic → anhidridă acetică

Reacțiile cetenelor și izocianaților decurg de cele mai multe ori foarte violent, pe cînd izotiocianații sînt ceva mai inerți. Astfel, hidroliza lor la amină primară, bioxid de carbon și hidrogen sulfurat are loc abia prin fierbere cu acid clorhidric, în timp ce reacția analoagă a izocianaților are loc deja la temperatura camerei și numai cu apă.

Unele din reacțiile amintite au o importanță tehnică. La scară mare se prepară xantogenatul de celuloză pentru obținerea mătăsii artificiale și a celulozei după procedeul viscozei. Sărurile anumitor acizi ditiocarbamici sînt acceleratori puternici de vulcanizare pentru cauciuc și de asemenea se mai folosesc și ca fungicide, de ex. sarea de zinc a acidului *N*,*N*-dimetil-ditiocarbamic, care se obține din dimetilamină și sulfură de carbon (Mancozeb). Aceeași întrebuințare are și disulfura care se poate obține prin oxidare din sarea de mai sus, așa-numita disulfură de tetrametiltiuram (Thiuram).

Poliuretanii care rezultă prin adiția alcoolilor polivalenți (de ex. butandiol-(1,4) sau poliesteri și polieteri cu grupări hidroxilice libere la izocianați (de ex. 2,4-toluiden-diizocianat,

hexametilendiizocianat etc.) au o utilizare extrem de largă (spume, mase plastice etc.). Adiția acidului acetic la cetenă, care se obține prin piroliza acidului acetic (vezi D.7.1.5.4 și [3.47]) sau a acetonei (vezi tabelul 6.31), constituie un procedeu important pentru fabricarea anhidridei acetice.

Uretanii, ureele și tioureele sînt în general combinații cristaline, care din acest motiv servesc deseori la caracterizarea analitică a alcoolilor și aminelor.

Obținerea N-feniluretanilor prin adiția alcoolilor la izocianatul de fenil. (Mod de lucru general pentru analiza calitativă.)

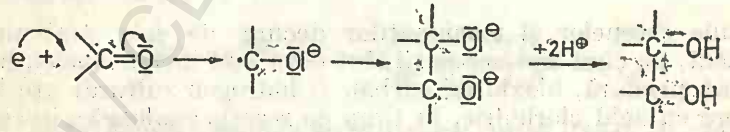
La 0,5 g fenilizocianat în 10 ml eter de petrol anhidru (*p.f.* 80—100°C) se adaugă 0,3—0,5 g de alcool (a se anhidriza în prealabil !) în 5 ml din același solvent. După încetarea reacției se mai fierbe 1—3 ore pe baie de apă, se filtrează la cald și se lasă să se răcească. Precipitatul se spală cu eter de petrol rece și se recristalizează din eter de petrol sau tetraclorură de carbon. În mod analog se prepară α-naftiluretanii din α-naftilizocianat.

Obținerea tioureelor substituite prin adiția aminelor primare și secundare la izotiocianatul de fenil. (Mod de lucru general pentru analiza calitativă.)

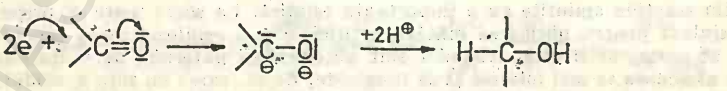
Se dizolvă 0,2 g amină în 5 ml alcool și se adaugă 0,2 g izotiocianat de fenil în 5 ml alcool. În caz că la temperatura camerei nu are loc reacția, se încălzește 1—2 minute. Dacă la răcire nu se depun cristale în ciuda frecării cu o baghetă (amine aromatice), se mai încălzește 10 minute sau se lucrează de la bun început fără solvent și după terminarea reacției se precipită cu alcool apos 50%. Tiourea se recristalizează din alcool.

7.1.8. Reducerea combinațiilor carbonilice cu metale și hidrogen în stare născîndă. Reducerea Kijner-Wolff[1])

Electronii de valență („gaz electronic") ai metalelor se mișcă liber și se pot adiționa ca niște „reactivi nucleofili" la combinațiile carbonilice :



I II III [7.97a]

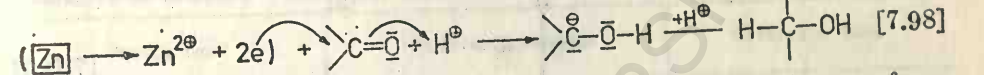


IV V [7.97b]

[1]) Alte metode de reducere pentru combinațiile carbonilice (cu hidruri complexe, reacția Meerwein-Ponndorf ș.a.) se vor discuta în alt loc, deoarece au un mecanism diferit.

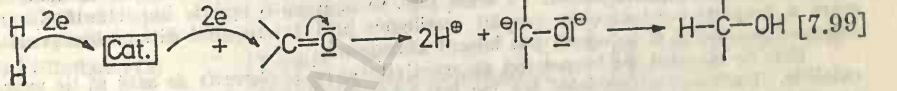
Rezultatul acestei reacţii este reducerea combinaţiilor carbonilice. Se formează mai întîi anionul radicalic I prin acceptarea unui electron sau dianionul IV prin acceptarea a doi electroni. Anionul radicalic I se poate dimeriza formîndu-se glicolul III, un caz care este realizat la reducerea cetonelor cu magneziu metalic (vezi D.7.1.8.2), pe cînd dianionul IV, fiind o bază puternică, extrage din solvent ioni de hidrogen şi trece astfel în alcoolul V.

Aceste procese redox se pot produce în mod normal numai la suprafaţa metalului. Astfel ia naştere o legătură mai mult sau mai puţin puternică între combinaţia carbonilică şi metal (chemosorbţie). După terminarea transferului de electroni se desoarbe din nou molecula chemosorbită. Pentru fiecare electron extras un număr corespunzător de atomi metalici trec sub formă de cationi în soluţie:



[7.98]

O asemenea reducere dau numai metalele electropozitive, conform poziţiei lor în seria potenţialelor electrochimice. Metalele alcaline reduc chiar şi combinaţiile carbonilice inerte (de ex. esterii carboxilici), pe cînd magneziul şi aluminiul reacţionează numai cu aldehidele şi cetonele. Zincul şi fierul dau această reacţie numai în soluţie acidă. Metalele nobile, cum ar fi platina su paladiul, pot acţiona în acelaşi sens avînd loc de fapt un transfer de electroni necesari pentru reducerea combinaţiei carbonilice de la hidrogenul molecular la combinaţia carbonilică (hidrogenare catalitică):



[7.99]

(vezi şi D.4.5.2).

7.1.8.1. Hidrogenarea catalitică a combinaţiilor carbonilice

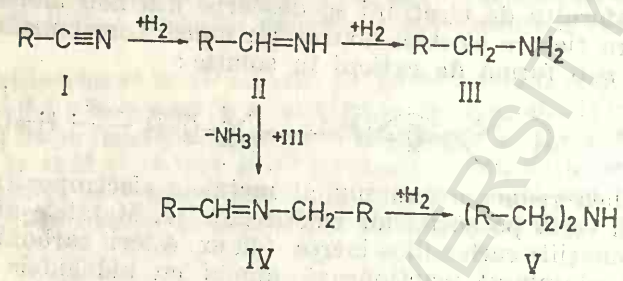
Pentru hidrogenarea catalitică a combinaţiilor carbonilice şi a celor analoage se pot folosi catalizatorii de la hidrogenarea legăturii duble C=C. A se compara în acest sens paragraful privind hidrogenarea catalitică (D.4.5.2.)! În practica de laborator se folosesc mai ales nichelul Raney, platina şi paladiul.

Asemenea altor reacţii carbonilice, şi hidrogenarea poate fi accelerată cu acizi. Metalele nobile constituie deci în mediu acid catalizatori mai eficace decît în soluţie neutră sau alcalină. Cu nichelul Raney cele mai bune rezultate se obţin în schimb cu un contact cu caracter puternic bazic (de ex. după Urushibara).

Conform poziţiei lor în seria reactivităţii combinaţiilor carbonilice [7.3], *aldehidele* şi *cetonele* se hidrogenează foarte uşor. Catalizatorii de platină şi paladiu acţionează însă relativ lent, astfel încît sînt posibile reduceri selective ale cetonelor α, β-nesaturate, cînd se obţin cetone saturate (vezi tabelul 4.90), reduceri care sînt posibile şi în prezenţa cataliza-

torilor de nichel Raney liberi de alcalii, dezactivați cu acizi sau iodură de metil. Nichelul Raney cu conținut de bază atacă în schimb foarte ușor gruparea carbonilică, astfel încît de exemplu cetonele nesaturate se reduc imediat pînă la alcoolii saturați.

Nitrilii, azometinele, oximele și altele se reduc ușor cu platină și paladiu, nichelul Raney necesită în general temperaturi în jur de 100°C. La hidrogenarea nitrililor se formează foarte des ca produși secundari, amine secundare și terțiare. Aceste reacții secundare decurg prin intermediarul aldiminei ([7.100], II), care cu amina primară (III) deja formată dă o azometină:



[7.100]

Ce produși secundari sînt de așteptat la hidrogenarea bazelor Schiff?

Reacțiile concurente nedorite, amintite mai sus, se pot evita prin folosirea unui nichel Raney puternic alcalin sau prin hidrogenare în prezența amoniacului.

La hidrogenările catalitice ale mercaptanilor, tioeterilor și tioacetalilor se scindează sulf sub formă de hidrogen sulfurat. Pe acest fapt se bazează o reacție importantă de transformare a grupărilor cetonice în grupări metilenice prin intermediul ditiolanilor (vezi [7.3.]). În anumite condiții și halogenii pot înlocui hidrogenul.

Este de așteptat, pe baza serici de reactivitate, ca și *clorurile de acid* să fie ușor reduse catalitic. Reducerea aldehidelor are loc într-adevăr cu ajutorul unui catalizator de paladiu parțial otrăvit și care pe de o parte permite hidrogenarea clorurii de acid, iar pe de altă parte nu mai este capabil să atace aldehida formată (reducerea Rosenmund).

Acizii liberi, esterii și *amidele* nu sînt atacate în schimb în condițiile în care se hidrogenează aldehidele, cetonele, nitrilii, bazele Schiff etc. Astfel, se poate obține, de exemplu, ușor, din esterul acetilacetic, esterul β-hidroxibutiric.

Pentru hidrogenarea catalitică a acizilor carboxilici și a esterilor se pretează cel mai bine un catalizator de cromit de cupru la temperaturi ridicate (100—300°C) și presiune mare (200—300 atm). Această metodă este importantă mai ales în tehnică, pe cînd în laborator reducerea esterilor se face mai simplu pe alte căi (reducerea Bouveault-Blanc, vezi [7.104]; reducerea cu hidruri complexe, vezi D.7.3.4).

Mod de lucru general pentru hidrogenarea catalitică a cetonelor, aldehidelor, nitrililor, oximelor și azometinelor (tabelul 7.101).

Despre modul de lucru general și măsurile de precauție la hidrogenări catalitice a se informa în D.4.5.1 și A.1.8.2.!

Se dizolvă 1 mol din combinația carbonilică respectivă în volum dublu de metanol, se adaugă nichelul Raney-Urushibara [1]) obținut din 30 g de aliaj (30% nichel) și se hidrogenează într-o autoclavă cu agitare sau scuturare la o presiune de cca 100 atm. În cazul aldehidelor și cetonelor simple, puțin ramificate, se lucrează la temperatura camerei, iar în cazul aldehidelor α-terțiare, a cetonelor și nitrililor se lucrează la 90°C.

După răcirea și depresurizarea autoclavei se filtrează catalizatorul și se distilă solventul. Reziduul rămas se purifică prin distilare sau recristalizare. Randament 80—90%.

Probe mai mici se pot prelucra și la presiunea normală și la temperaturile indicate. Cantitatea de catalizator se mărește corespunzător.

Tabelul 7.101:
Hidrogenarea catalitică a derivaților carbonilici și carbonil-analogi.

Produs final	Substanța inițială	Constante fizice
n-Heptanol	Aldehidă oenantică	$p.f._{10}$ 78°C; n_D^{20} 1,4235
Alcool tetrahidrofurfurilic	Furfurol	$p.f._{20}$ 80°C; n_D^{20} 1,4498
DL-Butanol-(2)	Butanonă-(2)	$p.f.$ 100°C; n_D^{15} 1,3995
Ciclopentanol	Ciclopentanonă	$p.f.$ 140°C; n_D^{20} 1,4530
Ester etilic al acidului DL-hidroxibutiric	Ester etilic al acidului acetilacetic	$p.f._{11}$ 74°C; n_D^{20} 1,4182
DL-α-Feniletanol	Acetofenonă	$p.f._{12}$ 94°C; n_D^{20} 1,5211
Difenilcarbinol	Benzofenonă	$p.f._{13}$ 176°C; $p.t.$ 68°C (ligroină)
DL-4-Fenilbutanol-(2)	Benzalacetonă	$p.f._{13}$ 115°C; n_D^{20} 1,5165
1,2-Difenil-glicol (Hidrobenzoină)	Benzoină	$p.t.$ 139°C (apă)
3,3-Dimetilbutanol-(2)	Pinacol	$p.f.$ 120°C; n_D^{20} 1,4148
Mentol	1-Metil-4-izopropil-ciclohexen-(1)-onă-(3) (Piperitonă)	$p.f._{10}$ 98°C; $p.t.$ 36°C
Ester etilic al acidului 1-metil-4-hidroxi-piperidin-carboxilic-(3)	1-Metil-3-carbetoxipiperidinonă-(4)	$p.f._{4}$ 123°C; n_D^{20} 1,4742
D-Sorbită [1])	D-Glucoză	$p.t.$ cca 110°C
Benzilanilină [2])	Benzalanilină	$p.f._{10}$ 173°C; $p.t.$ 39°C
1,6-Diaminohexan (Hexametilendiamină)	Dinitrilul acidului adipic	$p.f._{11}$ 88°C; $p.t.$ 40°C
β-Feniletilamină	Cianură de benzil	$p.f._{14}$ 83°C; n_D^{20} 1,5299
3-Acetamino-3-carbetoxi-piperidonă-(2) [3]) [4])	Ester dietilic al acidului β-cianetil-acetaminomalonic	$p.t.$ 138°C (alcool)

[1]) Hidrogenare în alcool apos la 70°C; siropul care rămîne după distilarea solventului se păstrează în exsicator pe clorură de calciu; cristalizează greu, eventual după însămînțare.

[2]) Hidrogenare în ester acetic la 20°C.

[3]) A se folosi etanol ca solvent!

[4]) Despre ce fel de tip de reacție este vorba în cazul închiderii de ciclu care are loc spontan după hidrogenare? Saponificarea conduce la *ornitină* (formulare!); ALBERTSON, N. F., ARCHER, S., *J. Amer. Chem. Soc*, **67** (1945), 2043

Importanța preparativă și tehnică a reacțiilor amintite de hidrogenare pentru prepararea alcoolilor și aminelor este considerabilă. Se obține în acest fel, pe scară industrială, *n*-butanolul din crotonaldehidă și 2-etilhexanolul prin intermediul butiraldolului. Acești doi alcooli se prelucrează mai departe la esteri (solvenți, plastifianți, vezi tabelul 7.47).

[1]) Nichel Raney alcalin, vezi anexa de reactivi.

Hidrogenarea monoxidului de carbon se efectuează la scară industrială pe un contact de oxid de zinc — oxid de crom, la 300—400°C și presiune ridicată (200 atm) cînd se formează *metanolul*. Acesta se folosește mai ales la producția de formaldehidă (vezi tabelul 6.31), de metilamine, ca solvent și ca agent antigel. La o temperatură cu cca 40°C mai ridicată și pe un contact alcalinizat se obțin pe lîngă metanol și alcoolii „izo" superiori (pînă la C_7), mai ales izobutanolul („sinteza uleiului izobutilic). Acești alcooli se prelucrează mai departe de regulă la esteri.

A se informa despre hidrogenarea monoxidului de carbon pe catalizatori de cobalt respectiv de fier cu formare de hidrocarburi (sinteza Fischer-Tropsch)!

Reducerea catalitică a acizilor grași și esterilor grași (din grăsimi naturale sau produși de oxidare ai parafinelor, vezi D.6.5), duce la alcooli grași superiori, care prezintă importanță pentru obținerea detergenților (sulfații alcoolilor grași sulfatați). Alcoolii inferiori (C_4 pînă la C_9) obținuți din acizii grași de la oxidarea parafinelor sînt produși de plecare pentru esteri (vezi mai sus).

Prin reducerea dinitrilului adipic se prepară hexametilendiamina, o componentă aminică în sinteza poliamidelor (Nylon, vezi D.7.1.5.2).

Dacă hidrogenarea aldehidelor și cetonelor se efectuează în prezența amoniacului, a aminelor primare sau secundare, se obțin în locul alcoolilor, amine primare, secundare sau terțiare corespunzătoare (*aminarea reductivă*) [1]:

$$\rangle C{=}O + NHR_2 \xrightarrow[-H_2O]{+H_2} \rangle CH{-}NR_2$$

$$\rangle C{=}O + NH_3 \xrightarrow[-H_2O]{+H_2} \rangle CH{-}NH_2 \qquad [7.102]$$

$$\rangle C{=}O + NH_2R \xrightarrow[-H_2O]{+H_2} \rangle CH{-}NHR$$

Ca produși intermediari se presupun azometinele respectiv enaminele. Sînt de așteptat și în acest caz reacțiile secundare descrise la hidrogenarea nitrililor și de aceea se folosește în general un exces de componentă aminică.

Dintre aldehidele alifatice se pot amina reductiv catalitic cu succes numai cele care au catenă mai lungă decît C_5, iar aldehidele inferioare conduc ușor la alți produși de condensare (de ex. aldolici). Cetonele alifatice și aromatice și aldehidele aromatice în schimb reacționează foarte ușor.

Mod de lucru general pentru aminarea catalitică reductivă a aldehidelor și cetonelor (tabelul 7.103).

Atenție! **Autoclava nu trebuie să conțină părți din cupru, care să ajungă în contact cu soluția amoniacală! (Multe manometre au piese de cupru!). Despre măsurile de precauție generale la hidrogenările catalitice, vezi A.1.8.2 și D.4.5.1.**

[1] Reacția se mai numește și alchilare reductivă sau „reducere aminantă" (a amoniacului respectiv aminei). Despre aminarea reductivă cu acid formic și amine (reacție Leuckart-Wallach), vezi D.7.3.3.

A. Obținerea aminelor primare

Se dizolvă 1 mol din combinația carbonilică în 500 ml metanol, care a fost saturat cu amoniac la 10°C (cca 5,5 moli). După ce se adaugă nichelul Raney obținut din 30 g de aliaj, se pornește hidrogenarea în autoclava cu scuturare sau cu agitare la 90°C și 100 atm.

După terminarea consumării de hidrogen se depresurizează, se filtrează catalizatorul, iar excesul de amoniac și solventul se distilă. Reziduul se acidulează cu HCl 20% față de roșu de Congo, iar impuritățile nebazice se extrag cu eter. Extractul eteric se aruncă, soluția apoasă se alcalinizează la rece cu NaOH 40% și se extrage de mai multe ori cu eter. Soluția eterică se usucă pe hidroxid de potasiu. După evaporarea solventului se distilă pe o coloană Vigreux de 20 cm.

B. Obținerea aminelor secundare

Se tratează 1 mol din combinația carbonilică cu o soluție de 1 mol din amina primară corespunzătoare în 200 ml metanol, apoi se hidrogenează și se prelucrează.

Tabelul 7.103.

Aminarea catalitică reductivă a aldehidelor și cetonelor.

Produs final	Substanța inițială	Constante fizice	Randament %
Benzilamină	Benzaldehidă Amoniac	$p.f._{8}$ 75°C; n_D^{20} 1,5424	80
N-Metil-benzilamină	Benzaldehidă Metilamină	$p.f._{12}$ 82°C; n_D^{20} 1,5222	90
Benzilanilină	Benzaldehidă Anilină	$p.f._{10}$ 172°C; n_D^{65} 1,5956 *p.t.* 39° C	90
N-Benzil-β-fenetil-amină[1]	Benzaldehidă β-Fenetilamină	$p.f._{9}$ 170°C clorhidrat: *p.t.* 261°C	70
Furfurilamină	Furfurol Amoniac	*p.f.* 145°C; n_D^{17} 1,4900	50
DL-α-Fenetilamină	Acetofenonă Amoniac	$p.f._{10}$ 70°C; n_D^{20} 1,5282	80
DL-1-Fenil-2-aminopropan[1]	Benzilmetilcetonă Amoniac	$p.f._{12}$ 92°C; n_D^{20} 1,5190 clorhidrat: *p.t.* 152°C	90
DL-1-Fenil-2-metil-aminopropan[1]	Benzilmetilcetonă Metilamină	$p.f._{15}$ 93°C; n_D^{20} 1,5123 clorhidrat: *p.t.* 140°C	80
Ciclohexilamină	Ciclohexanonă Amoniac	*p.f.* 134°C; n_D^{20} 1,4372	80
Diciclohexilamină	Ciclohexanonă ciclohexilamină	$p.f._{17}$ 120°C; n_D^{20} 1,4861 *p.t.* 20°C	70

[1]) Aceste amine se păstrează mai bine sub formă de clorhidrați; aminele se dizolvă sub răcire în exces de alcool absolut saturat cu acid clorhidric și se tratează cu eter absolut până la precipitarea sării. Atenție! Toxice!

BCU CLUJ UNIVERSITY LIBRARY

α-Feniletilaminele optic active se folosesc deseori în locul produselor naturale mai costisitoare cum ar fi chinina sau brucina utilizate în trecut ca baze pentru scindarea în antipozi a amestecurilor racemice. A se informa din manuale [1]) despre metodele separărilor de racemici! De ce perechile de diastereomeri au spre deosebire de antipozii optici proprietăţi fizice diferite?

Un exemplu de separare de racemic deosebit de simplă prin intermediul diastereomerilor este scindarea SR-α-feniletilaminei obţinută mai sus. Dintre cei doi antipozi, numai forma R(+) formează o combinaţie de adiţie cristalină cu 2,3,4,6-tetraacetil-D-glucoza.

Scindarea RS-α-feniletilaminei în antipozi optici [2]).

0,15 moli tetraacetil-D-glucoză (forma β sau siropul care constă din amestecul de α şi β) în 100 ml eter se tratează cu 0,1 moli RS-β-feniletilamină în 20 ml eter. După scurt timp începe să cristalizeze aductul R(+)-α-feniletilaminei cu tetra-acetil-D-glucoză. Se mai păstrează 3 ore la −78°C, se filtrează repede şi se spală de două ori cu cîte 40 ml de eter rece. Randament: 98%.

Pentru obţinerea bazei R(+) liberă se prepară o soluţie în 100 ml cloroform şi se extrage soluţia de două ori cu cîte 100 ml HCl *4N*. Pentru a separa ultimele resturi ale tetraacetil-D-glucozei, se mai extrage soluţia clorhidrică încă de două ori cu cloroform şi în final se alcalinizează la rece cu hidroxid de sodiu 40%. Se extrage apoi cu benzen sau eter, se usucă pe hidroxid de potasiu şi se distilă. $p.f._{10} = 70°C$; $[\alpha]_D^{19} + 35{,}9°$ (benzen) [3]).

Dacă soluţia cloroformică se mai extrage încă o dată cu acid clorhidric, apoi se usucă pe clorură de calciu şi se evaporă cloroformul, se obţine un sirop care constă din tetraacetil-D-glucoză recuperată şi care poate fi refolosită pentru scindarea în antipozi.

S(−)-α-feniletilamina se extrage din soluţia mumă a aductului cristalin R(+) prin extracţie cu acid clorhidric după modul de lucru descris pentru baza R(+) şi apoi se distilă; $p.f._{10}$ 70°C; $[\alpha]_D^{19} - 34{,}6°$ (benzen).

Scindarea în antipozi a RS-α-feniletilaminei cu acid tartric: THEILACKER, W., WINKLER, H. G., *Chem. Ber.*, **87** (1954), 690.

7.1.8.2. Reducerea combinaţiilor carbonilice cu metale nenobile

Reducerea combinaţiilor carbonilice cu metale nenobile, ca magneziu, respectiv aluminiu (amalgamat), fier, zinc şi altele, poate să conducă atît la produşii de reacţie [7.97a], cît şi la produşi care corespund ecuaţiei [7.97b]. Care din aceste reacţii este preferată depinde pe de o parte de natura combinaţiei carbonilice, iar pe de altă parte şi de condiţiile de reacţie (metal, solvent etc.). Aldehidele şi cetonele se reduc cu metalele de mai sus şi în solvenţi care conţin atomi de hidrogen activi (de ex. apă, acizi şi alcalii diluate, alcooli), de preferinţă la carbinolii corespunzători, azometinele la amine [4]). În solvenţi care nu conţin hidrogen activ (de ex. benzen) se obţin din cetone cu amalgam de magneziu sau aluminiu glicoli

[1]) F. BADEA şi F. KEREK, „Stereochimie", Ed. ştiinţifică, Bucureşti, 1974, p. 290.
[2]) HELFERICH, B., PORTT, W., *Chem. Ber.*, **86** (1953), 1034.
[3]) Cum antipozii optici nu sînt foarte puri, rezultă unghiuri de rotaţie variabile!
[4]) Cu amalgam de aluminiu, de exemplu, se pot face aminări reductive şi la cetone.

(pinacoli)[1]). Scrieți reacția de formare descrisă în cele ce urmează a pinacolului din acetonă (socotind că acel complex II în relația [7.97] este în acest caz pinacolatul de magneziu!) și discutați dependența produșilor de reacție de solvent!

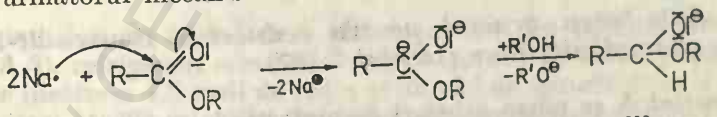
Obținerea 2,3-dimetil-butandiolului-(2.3) (pinacol).

Într-un balon uscat de 1 litru cu 2 gîturi, prevăzute cu pîlnie picurătoare și un refrigerent eficient cu tub de clorură de calciu, se introduce 1 mol de magneziu (șpan) și 200 ml benzen anhidru[2]). Din pîlnia de picurare se adaugă acum cca 25 ml dintr-o soluție de 0,1 moli clorură de mercur (II) în 2 ml acetonă riguros anhidrizată [2]). În caz că reacția nu pornește în cîteva minute, se încălzește puțin pe baia de apă, pînă cînd soluția fierbe de la sine. Se îndepărtează apoi baia de încălzire și se picură soluția acetonică de clorură de mercur într-un ritm permis de capacitatea refrigerentului. La urmă se mai adaugă încă o soluție de 1 ml acetonă anhidră în 60 ml benzen anhidru și se încălzește pe baie de apă, pînă cînd dispare complet magneziul. Pinacolatul de magneziu format este o masă spongioasă care umple tot balonul, astfel încît trebuie îndepărtat odată sau de două ori refrigerentul și scuturat bine balonul (închis cu un dop) (ochelari de protecție!) și apoi se încălzește mai departe la reflux.

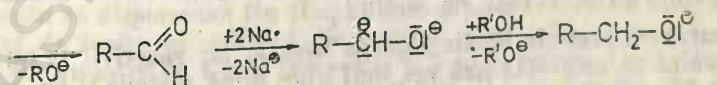
După ce reacția este terminată se adaugă prin refrigerent 60 ml apă și se mai fierbe încă o oră pentru a hidroliza sarea de magneziu. Se răcește apoi la 50°C, se filtrează hidroxidul de magneziu, acesta se fierbe cu 150 ml benzen și se filtrează din nou. Benzenul se unește cu primul filtrat. Această soluție se evaporă pînă la jumătate, se adaugă 70 ml apă și se răcește sub agitare pe o baie de gheață, cînd precipită hexahidratul de pinacol. După o oră se filtrează și se spală cu benzen. Preparatul se usucă la aer și se poate prelucra mai departe. Se poate recristaliza din apă; *p.t.* 46°C, randament 40%.

Pinacolul anhidru se poate obține prin distilare azeotropă cu benzen și prin distilare în vid; $p.f._{13}$ 75°C, *p.t.* = 43°C.

O reacție analoagă se presupune și în cazul reducerii esterilor acizilor carboxilici sau a clorurilor de acizi cu sodiu în prezența alcoolului (reducerea Bouveault-Blanc). Conform schemei generale de reacție [7.97b] rezultă următorul mecanism:



I II III [7.104]



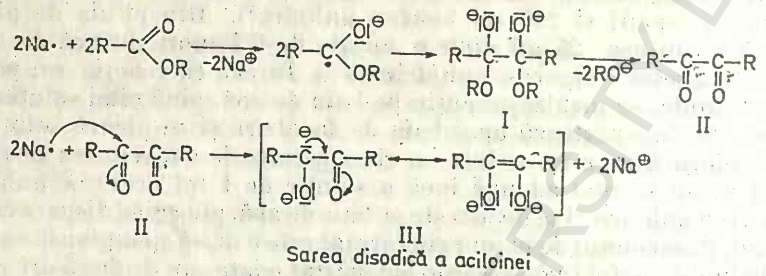
[1]) Aceste combinații se numesc de multe ori pinacone. Denumirea de pinacol folosită aici evidențiază însă mai bine caracterul alcoolic al acestor combinații (vezi și tabelul 9.9).

[2]) vezi anexa de reactivi.

Sarea de sodiu a semiacetalului aldehidei (III) se descompune bineînțeles imediat în alcoxid și aldehidă. Aceasta se reduce în același mod și se formează sarea de sodiu a unui alcool primar.

Sînt necesari deci în total 4 moli de sodiu și 2 moli de alcool pentru 1 mol de ester. A se formula ecuația globală a reacției!

În absența alcoolului, adică la reacția unui ester sau unei cloruri de acil cu sodiu metalic, reacția nu poate să decurgă pe această cale. Se formează mai întîi conform relației [7.97a] produsul [7.105], I care se reduce prin intermediul dicetonei II la o aciloină.

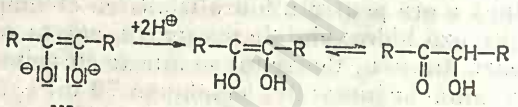


I II II III

Sarea disodică a aciloinei [7.105]

A se formula ecuația globală de reacție, a se justifica formarea dicetonei [7.105], II din produsul primar de dimerizare I și a se explica reducerea ulterioară a unei grupări carbonilice la sarea disodică a aciloinei!

Prin acidulare, sărurile endiolilor III trec în aciloine libere:



III Aciloină [7.106]

În cazul reducerii Bouveault-Blanc este de dorit ca alcoolul folosit să nu reacționeze prea rapid cu sodiul, deoarece sodiul s-ar consuma inutil iar hidrogenul s-ar degaja în cantități mari în stare gazoasă care nu reduce esterul. Cei mai potriviți sînt alcoolii secundari, cum ar fi amestecul celor 3 izomeri de metilciclohexanoli, care se poate obține tehnic (ieftin) din amestecul celor trei crezoli (cum?) în laborator însă și cu izopropanol sau ciclohexanol.

Reducerea Bouveault-Blanc dă rezultate excelente și în cazul nitrililor, cînd se formează amine primare.

Mod de lucru general pentru reducerea Bouveault-Blanc a esterilor și nitrililor (tabelul 7.107).

Atenție! **A se purta ochelari de protecție la manipularea sodiului și a soluțiilor concentrate de hidroxizi. Multă atenție la descompunerea amestecului de reacție. Apa trebuie adăugată numai atunci cînd a dispărut ultimul rest de sodiu!**

Toată aparatura trebuie să fie riguros uscată, iar reactivii la fel anhidrizați. Alcoolul se anhidrizează cel mai bine după metoda [1]) cu magneziu, iar xilenul pe sodiu, în timp ce esterul, respectiv nitrilul, prin distilare în vid.

[1]) Vezi anexa cu reactivi.

Tabelul 7.107

Reducerea Bouveault-Blanc a esterilor și nitrililor

Produs final	Substanța inițială	Constante fizice	Randament %
Octanol-(1) [1])	Ester etilic al acidului octanoic (ester etilic al acidului caprilic)	$p.f._{20}$ 100°C n_D^{20} 1,4300	60
Decanol-(1)	Ester etilic al acidului decanoic (ester etilic al acidului caprinic)	$p.f._{11}$ 112°C n_D^{20} 1,4368	70
Dodecanol-(1) (alcool lauric)	Ester etilic al acidului dodecanoic	$p.f._{12}$ 139° C n_D^{20} 1,5259	80
Tetradecanol-(1)	Ester etilic al acidului tetradecanoic (Ester etilic al acidului miristic)	$p.f._{16}$ 172°C $p.t.$ 38°C	85
β-Fenil-etil-alcool	Ester etilic al acidului fenilacetic	$p.f._{10}$ 100°C n_D^{20} 1,5315	80
3-Ceto-butanol-etilencetal	Etilencetalul esterului acetilacetic	$p.f._{11}$ 87°C n_D^{20} 1,4448	60
1,10-Dihidroxidecan (Decametilenglicol)	Ester etilic al acidului sebacic	$p.t.$ 74°C [2])	75
Nonilamină-(1) [3])	Cianură de *n*-octil	$p.f.$ 202°C n_D^{25} 1,4329	70
Undecilamină-(1)	Cianură de *n*-decil	$p.f._{13}$ 115°C n_D^{25} 1,4381	80
Dodecilamină-(1)	Cianură de *n*-undecil	$p.f._{15}$ 131°C n_D^{20} 1,4309 $p.t.$ 28°C	75
Tridecilamină-(1)	Cianură de *n*-dodecil	$p.f._{14}$ 160°C n_D^{20} 1,4338	70
Tetradecilamină-(1)	Cianură de tridecil	$p.f._{14}$ 177°C n_D^{20} 1,4382 $p.t.$ 40°C	75

[1]) A se folosi toluen ca solvent!

[2]) După distilarea solventului se recristalizează din benzen.

[3]) Pentru separare de xilen se extrag extractele reunite cu HCl 10%. Soluția clorhidrică a aminei se mai extrage încă odată cu eter, se alcalinizează cu hidroxid diluat, amina liberă se extrage cu eter și după uscarea pe carbonat de potasiu se distilă.

Într-un balon de 2 litri cu 3 gîturi prevăzut cu agitator Hershberg (vezi fig. A.5), refrigerent eficace cu tub de clorură de calciu și pîlnie de picurare se încălzesc 4,5 moli de sodiu și un vîrf de spatulă de acid stearic (ca emulgator) în 800 ml xilen (în cazul esterilor dicarboxilici: 1000 ml pentru 0,5 ml ester) pînă la topire. Se îndepărtează apoi sursa de încălzire și se pune agitatorul în funcțiune. Se agită foarte puternic pînă cînd toată masa de sodiu se dispersează fin și apoi se lasă să se răcească fără agitare, sub punctul de topire al sodiului. Se adaugă apoi, din nou sub agitare puternică, un amestec de 1 mol (respectiv 0,5 moli în cazul esterilor dicarboxilici) de ester carboxilic sau nitril în 3,5 moli izopropanol, în picături într-un ritm impus de capacitatea refrigerentului.

În cazul reducerii nitrililor trebuie aplicată uneori o încălzire, pentru a menține particulele de sodiu în suspensie.

Se mai agită 15—20 de minute și se adaugă apoi atîta metanol pînă cînd se descompune tot sodiul neconsumat. În final se adaugă cu atenție 800 ml apă.

Se separă fazele după răcire, iar faza apoasă se extrage cu eter (atenție, formare de emulsie !), iar în cazul diolilor 5 zile în perforator. Faza organică și extractul eterie se unesc, se usucă pe sulfat de sodiu și se distilă pe o coloană Vigreux de 40 cm.

Alte exemple, vezi *Manske, R.H.*, „Org. Syntheses", Coll. Vol. II (1943), 154.

În același mod se poate reduce orice grăsime. Întîi trebuie să se determine cifra de saponificare a grăsimii, pentru a putea calcula cantitățile de reactivi (vezi [7.68]).

La distilarea finală se culege fracția cu $p.f._{0,14} = 70°C$ (care corespunde aproximativ alcoolului C_6), fără a mai culege și alte fracții. Din 0,2 g de amestec de alcooli astfel obținut se prepară după rețeta de la D.7.1.5.1. (varianta Schotten-Baumann, respectiv Einhorn) esterii acidului 3,5-dinitrobenzoic, care fără a mai fi recristalizați, se analizează *cromatografic pe hîrtie.*

Hîrtia (WF_1) se impregnează întîi cu o soluție 10% de ulei de parafină în eter și apoi se evaporă eterul. Se cromatografiază după metoda descendentă într-un amestec de solvenți din dimetil-formamidă, metanol și apă (4 : 1 : 1). Se aplică o soluție benzenică, uscată pe sulfat de sodiu, de esteri dinitrobenzoici. După cromatografiere se usucă la 120 pînă la 150°C (sub nișă ! dimetilformamida și metanolul sînt toxici !) Printr-o iradiere scurtă (3 minute) cu o lampă UV apar niște pete violete închise. Ca substanță test se folosește octilesterul 3,5-dinitrobenzoic.

Valorile R_f ale alcoolilor: $C_6 = 0,84$ $C_{14} = 0,17$
$C_8 = 0,69$ $C_{16} = 0.09$
$C_{10} = 0,47$ $C_{18} = 0,04$
$C_{12} = 0,29$

Tehnica de lucru la cromatografia pe hîrtie este descrisă în A.2.3.4.1 și în tabelul A. 96. Punctele de start trebuie să se afle pe partea atîrnînd vertical a hîrtiei.

Reacția Bouveault-Blanc are importanță tehnică pentru obținerea alcoolilor grași din esterii acizilor grași (vezi pag. 476). Spre deosebire de hidrogenarea catalitică, aici legăturile duble nu sînt atacate, astfel că această metodă se folosește pentru obținerea alcoolilor nesaturați, de exemplu din esterii acidului oleic sau din ulei de balenă (pag. 458).

Sub acțiunea amalgamului de zinc și a acidului clorhidric concentrat aldehidele și cetonele se reduc pînă la hidrocarburi (reducerea Clemmensen):

$$>C=O + 2Zn + 4H^{\oplus} \longrightarrow >CH_2 + 2Zn^{2\oplus} + H_2O \qquad [7.108]$$

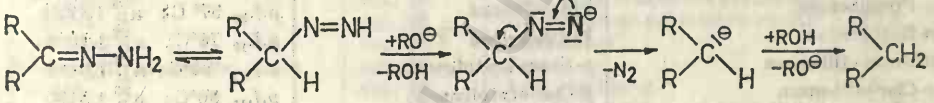
În această reacţie rezultă de multe ori produşi secundari în cantităţi considerabile, ca de exemplu pinacoli şi alcooli (corespunzător schemei de reducere obişnuite), precum şi olefine şi hidrocarburi macromoleculare. Sînt necesari de asemenea timpi mai mari de reacţie, iar o parte din combinaţia carbonilică se recuperează nemodificată.

Oricum, această metodă permite obţinerea hidrocarburilor cu randamente bune în multe cazuri, ca de exemplu la reducerea multor aldehide şi cetone alifatice respectiv arilalifatice, în timp ce diarilcetonele reacţionează în general greu.

Din acizii α-cetonici se obţin numai acizii α-hidroxilici corespunzători, reducerea esterilor acizilor β-cetonici fiind posibilă numai cu randamente mici, iar cea a acizilor γ-cetonici cu randamente bune. În cazul cetonelor greu solubile (de exemplu din seria steroizilor) se poate adăuga etanol sau acid acetic glacial (1 : 1) pentru mărirea solubilităţii. O solubilitate prea bună a cetonei în faza apoasă este deopotrivă dezavantajoasă.

7.1.8.3. Reducerea Kijner-Wolff

O altă metodă pentru transformarea aldehidelor şi cetonelor în hidrocarburile corespunzătoare este reducerea Kijner-Wolff. Dacă hidrazona unei aldehide sau cetone se încălzeşte în autoclavă în prezenţa sodiului sau a alcoxidului de sodiu la 200°C, se elimină azot, iar combinaţia carbonilică trece în hidrocarbură:



[7.109]

În mod analog rezultă hidrocarbură şi prin descompunerea semicarbazonelor.

O variantă nouă după Huang-Minlon constă în aceea că hidrazona se prepară din combinaţia carbonilică şi hidrazină într-un solvent cu punct de fierbere ridicat (diglicol sau triglicol) şi se încălzeşte imediat fără separare la 195°C, cînd se poate lucra la presiune normală. Deoarece apa de reacţie distilă continuu din sistem, se poate folosi în locul hidratului de hidrazină (scump), soluţia apoasă 85% (ieftină), iar în locul sodiului sau a alcoxidului de sodiu, hidroxid de sodiu sau de potasiu.

Cetonele şi acizii cetonici reacţionează foarte uşor şi cu randamente mari. Esterii β-cetonici nu se pot reduce în felul acesta, deoarece se formează pirazolone (vezi [7.58]). Legăturile duble din resturile alchil se izomerizează şi se hidrogenează parţial (reducerea grupării nitro, vezi [8.9]).

În reacţia cu aldehide se pot forma azine, vezi şi pag. 421. În acest caz se lucrează mai bine cu hidrat de hidrazină în exces mai mare (6—10 moli).

Varianta Huang-Minlon permite folosirea unor cantităţi mai mari în sinteză, şi este superioară din acest punct de vedere şi altele reducerii Clemmensen.

Mod de lucru general pentru reducerea Kijner-Wolff a cetonelor (tabelul 7.110).

Atenție! la extracția cu eter a soluției puternic alcaline Ochelari de protecție!

Se fierbe 1 mol din cetona respectivă 2 ore la reflux cu 3 moli soluție de hidrat de hidrazină [1]) 85%, 4 moli hidroxid de potasiu fin pulverizat (în cazul acizilor cetonici 5 moli) și 1000 ml triglicol. Se adaptează apoi balonului un refrigerent descendent și se distilă încet un amestec de hidrazină și apă, pînă cînd temperatura din amestecul de reacție este de 195°C [2]), iar apoi se menține această temperatură pînă la terminarea degajării de azot (cca. 4 ore)[3]). O mare parte dintre hidrocarburile mai volatile se găsesc în distilat. După răcire se diluează cu un volum egal de apă și în cazul reducerii unui cetoacid se acidulează cu acid clorhidric concentrat. Apoi se extrage de mai multe ori cu eter, extractele se unesc cu produsul distilat eventual în timpul reducerii, se spală cu acid clorhidric diluat și apă și se usucă pe clorură de calciu. Apoi se distilă eterul, iar reziduul rămas se distilă sau se cristalizează. Randament 80—95%.

Tabelul 7.110
Reducerea Kijner-Wolff

Produs final	Substanța inițială	Constante fizice
Etilbenzen	Acetofenonă	*p.f.* 136°C; n_D^{20} 1,4959
n-Propilbenzen	Propiofenonă	$p.f._{20}$ 57° C; n_D^{20} 1,4920
n-Butilbenzen	Butirofenonă	$p.f._{10}$ 78°C; n_D^{20} 1,4898
p-Brom-etilbenzen	*p*-Brom-acetofenonă	$p.f._{15}$ 94°C; n_D^{20} 1,5488
p-Clor-etilbenzen	*p*-Clor-acetofenonă	$p.f._{16}$ 80°C; n_D^{20} 1,5190
3,4-Dimetoxi-etilbenzen	Acetoveratronă	$p.f._{9}$ 112°C;
4-Metoxi-etilbenzen	4-Metoxi-acetofenonă	$p.f._{21}$ 90°C; n_D^{20} 1,5038
p-Metil-etilbenzen	*p*-Metil-acetofenonă	*p.f.* 162°C; n_D^{25} 1,4925
Acid 4-fenil-butiric	Acid 3-benzoil-propionic	*p.t.* 50°C
Acid undecan-1,11-dicarboxilic (acid brasilic)	Metilen-bis-(dihidro-rezorcină)[1]	*p.t.* 112°C (acetat)
Acid hexan-1-carboxilic (acid enantic)	Acid 5-ceto-hexan-1-carboxilic	$p.f._{10}$ 119°C *p.t.* — 8°C
Acid heptan-1-carboxilic (acid caprilic)	Acid 5- sau 6-cetoheptan-1-carboxilic	$p.f._{16}$ 132°C *p.t.* 16°C
Acid octan-1-carboxilic (acid pelargonic)	Acid 5- sau 6-ceto-octan-1-carboxilic	$p.f._{10}$ 142°C *p.t.* 1,5 respectiv 15°C [3])
Acid nonan-1-carboxilic (acid caprinic)	Acid 6-ceto-nonan-1-carboxilic	$p.f._{8}$ 146°C *p.t.* 31°C

[1]) Sub acțiunea hidroxidului se desface întîi ciclul (scindare acidă, vezi D.7.2.8), cînd se formează acidul 4,8-diceto-undecan-1,11-dicarboxilic și apoi atacă hidrazina. A se ține cont de acest lucru la stoichiometrie.

[2]) Modificație polimorfă

[1]) Se poate folosi de asemenea și hidrat de hidrazină mai concentrat. Concentrarea soluțiilor apoase și determinarea conținutului, vezi la anexa de reactivi.

[2]) Termometrul interior trebuie protejat cu un manșon metalic (de ce?). Dacă încălzirea se realizează pe o baie metalică, în care se imersează balonul, este suficientă măsurarea temperaturii în baie.

[3]) Pentru a recunoaște sfîrșitul degajării de gaz tubul de ieșire de la distilator se introduce din cînd în cînd într-un vas cu apă (Atenție! să nu sifoneze apa!). Sînt obligatorii de realizat: etanșeitatea aparaturii, precum și o încălzire uniformă!

7.2. Reacţiile combinaţiilor carbonilice cu compuşi cu hidrogen activ

Pe lîngă reactanţii nucleofili descrişi pînă acum, există o serie de combinaţii cu hidrogen activ (aldehide, cetone, acizi, esteri, nitrili şi nitroderivaţi, şi anume cele care posedă un atom de hidrogen în poziţia α faţă de gruparea funcţională, precum şi acidul cianhidric şi acetilena) care pot să adiţioneze la gruparea carbonilică. Aceste combinaţii nu posedă proprietăţi bazice, însă în prezenţa unor baze tari se pot transforma în anioni (printr-un echilibru premergător reacţiei propriu-zise cu carbonilul), care sînt suficient de nucleofili pentru a se adiţiona la gruparea carbonilică.

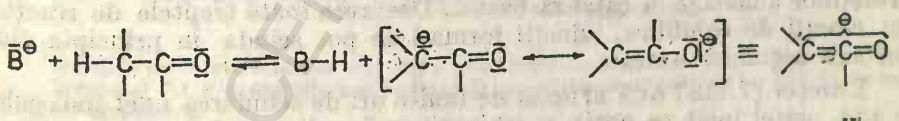
Poziţia acestui echilibru este determinată de raportul dintre bazicităţile catalizatorului şi anionului combinaţiei C—H-acide (vezi tabelul 7.111).

Tabelul 7.111

Valorile pK_a în apă la 25°C

Substanţă	pK_a	Substanţă	pK_a
Metan	cca. 57	Nitril malonic	11,1
Amoniac	cca. 36	Ion de piperidiniu	11,1
Trifenilmetan	cca. 33	Ester etilic al acidului acetilacetic	10,8
Acetilenă	cca. 26	Ester etilic al acidului cianacetic	10,5
Acetonitril	cca. 25	Nitrometan	10,2
Ester metilic al acidului acetic	cca. 24	Fenol	10,0
Acetonă	cca. 20	Acid cianhidric	9,3
Etanol	18	Ion de amoniu	9,3
Metanol	16	Acetilacetonă	9,0
Apă	15,7	Dialdehidă malonică	5,0
Ester dietilic al acidului malonic	12,9	Acid acetic	4,8

În cazul combinaţiilor carbonilice, catalizatorul bazic extrage un proton din poziţia α faţă de gruparea carbonilică,



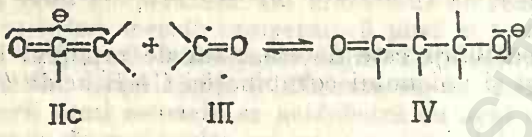
I IIa IIb IIc

[7.112]

Acţiunea acidifiantă a grupării carbonilice şi a analogilor ei asupra grupării alchilice învecinate, se bazează pe faptul că pe de o parte măreşte polaritatea legăturii C—H prin efectul ei $-I$, iar pe de altă parte se poate conjuga cu perechea de electroni care rămîne după plecarea protonului, astfel că se stabilizează anionul [7.112], II. Se poate înţelege în acest fel, de ce numai atomii de hidrogen din poziţia α sînt cei mobili. La gruparea β-metilică din aldehida propionică, de exemplu, nu mai este posibilă conjugarea cu gruparea carbonilică. Nici atomul de hidrogen direct ataşat de gruparea carbonilică a aldehidelor nu se poate scinda sub formă de proton la acţiunea bazelor, deoarece nu s-ar realiza un sistem conjugat mai extins (în schimb este posibilă scindarea sub formă de radical respectiv anion, vezi de exemplu [1.34] şi [7.187]).

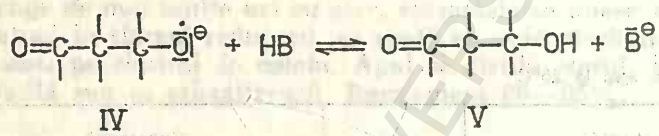
În combinațiile β-dicarbonilice (etilesterul acidului malonic, etilesterul acidului acetilacetic, acetilacetona, ș.a.), atît efectul inductiv asupra legăturii C—H învecinate, cît și posibilitatea de delocalizare a perechii de electroni liberi din anioni sînt clar evidențiabile. Aceste combinații posedă un caracter acid de tărie comparabilă cu accea a fenolilor și acizilor carboxilici.

Anionul II al combinației cu hidrogen activ rezultat conform [7.112] se poate adiționa în principiu la combinația carbonilică analog cu bazele mai sus descrise [1]), vezi [7.8]:



IIc III IV

[7.113]



IV V

Ionul de alcoxid IV astfel format [7.113] preia de la baza HB protonată în prima etapă a reacției [7.112] (sau de solvent) din nou un proton, trecînd astfel într-o combinație hidroxilată neutră V, iar catalizatorul $B^{\ominus}$ se regenerează. În reacția globală intervin deci cantități catalitice ale bazei auxiliare.

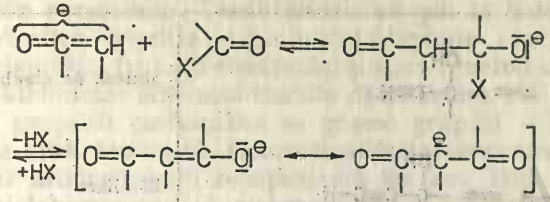
O condiție pentru realizarea ultimului pas (IV → V) este ca ionul alcoxid IV să posede o bazicitate mai mare decît $B^{\ominus}$. În cazul cînd baza auxiliară o constituie ionii de hidroxid, ($pK_s = 15{,}7$) această condiție este împlinită, deoarece ionii de alcoxid de tipul IV sînt baze foarte tari ($pK_s \approx 17-19$). Mai tîrziu se vor da și cîteva exemple unde „treapta de neutralizare" nu are loc. În asemenea cazuri trebuie să se aplice cantități molare din agentul bazic de condensare.

Reacția [7.113] reprezintă prototipul tuturor reacțiilor aldolice și a reacțiilor analoage în cataliză bazică. Deoarece toate treptele de reacție sînt reacții de echilibru, aducții formați se pot scinda în principiu din nou sub acțiunea bazelor.

Reacția [7.113] este urmată de multe ori de scindarea unei molecule de apă, astfel încît se obțin combinații carbonilice α, β-nesaturate (*condensare crotonică*). Astfel de scindări de apă decurg foarte ușor, deoarece se poate forma un sistem de legături duble conjugate, vezi și D.3.1.4. Dacă componenta carbonilică care reacționează cu anionul combinației C-H-acide este un *derivat al acidului carboxilic* (ester, halogenură, anhidridă), urmează întotdeauna o etapă de condensare, prin care se scindează

[1]) Anionii combinațiilor carbonilice (enolați) prezintă, așa cum rezultă din [7.112], proprietăți nucleofile și la atomul de oxigen. În acest caz însă reacția nu merge mai departe, deoarece produsul cvasisemiacetalic s-ar putea stabiliza numai prin descompunerea lui în componente.

alcool, acid halogenat, respectiv acid carboxilic. Astfel se obțin anionii (enolații) combinațiilor β-dicarbonilice, care sînt foarte sărace în energie.

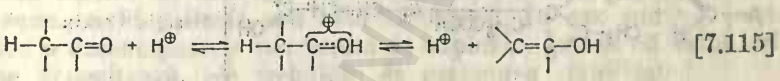


[7.114]

X = OR, halogen, OCOR

Datorită bazicității lor reduse, anionii combinațiilor β-dicarbonilice nu sînt capabili să pună în libertate, în condiții obișnuite, baza auxiliară (cum ar fi alcoxidul) din catalizatorul protonat. Este vorba aici de unul dintre cazurile de mai sus, la care erau necesare cantități echimolare de bază auxiliară. Pentru X = halogen, OCOR din [7.114] se cere în plus încă un mol de agent de condensare.

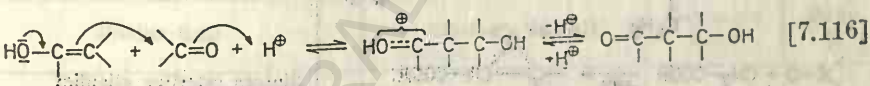
Reacțiile combinațiilor carbonilice C—H-acide cu derivații carbonilici pot fi accelerate nu numai prin catalizatori bazici, ci în parte și prin acizi și acizi Lewis. Catalizatorul acid mărește în mod cunoscut activitatea carbonilică și în plus catalizează și enolizarea componentei C—H-acide:



[7.115]

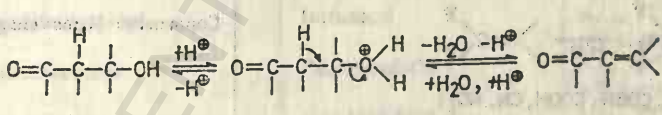
A se informa din manuale despre tautomeria ceto-enolică!

Datorită proprietăților bazice ale legăturii duble C=C, enolul din [7.115] (D.4) este în stare să se adiționeze ca reactant la gruparea carbonilică:



[7.116]

Se formează astfel același produs ca și în reacția catalizată bazic [7.113]. În condiții acide de reacție aldolul se deshidratează imediat (vezi mai sus):



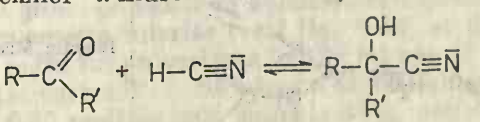
[7.117]

Reacțiile catalizate acid sînt mai puțin importante decît cele catalizate bazic.

În tabelul 7.118 se dau cele mai importante reacții ale combinațiilor C—H-acide cu combinațiile carbonilice.

7.2.1. Adiția acidului cianhidric la aldehide și cetone

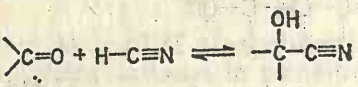
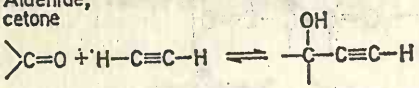
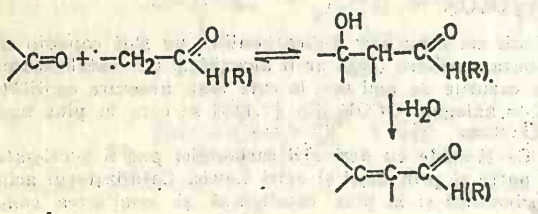
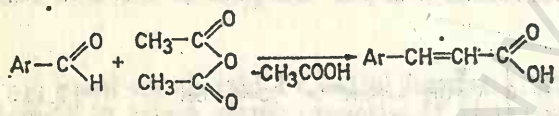
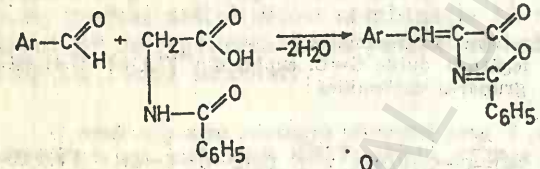
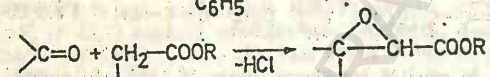
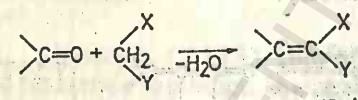
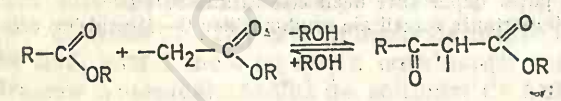
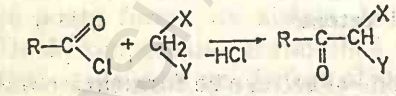
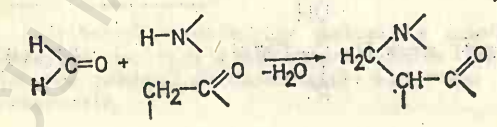
Prin adiția acidului cianhidric la aldehide și cetone se formează cianhidrine (nitrilii acizilor α-hidroxicarboxilici):



[7.119]

Tabelul 7.118

Reacțiile derivaților carbonilici cu derivați C—H-acizi

	Sinteză de cianhidrine
Aldehide, cetone 	Etinilare
	Adiție aldolică
	Condensare aldolică
	Reacția Perkin
	Reacție Erlenmeyer
	Sinteza esterilor glicidici după Darzens
 (X,Y = COR, COOR, COOH, CN, NO_2)	Condensare Knoevenagel
	Condensare esterică
 (X,Y = COR, COOR, CN)	Acilarea derivaților β-dicarbonilici
	Reacție Mannich

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Drept catalizatori bazici se folosesc în acest caz cianurile alcaline, carbonații alcalini, amoniacul, aminele, ș.a.

A se formula mecanismul reacției!

Reacția este reversibilă. Cianhidrinele se pot scinda din nou sub acțiunea hidroxizilor. Poziția echilibrului depinde mult de structura combinației carbonilice, factorii electronici și sterici jucînd un rol însemnat. Cianhidrinele aldehidelor sînt mai stabile decît acelea ale cetonelor. Cînd în vecinătatea grupării carbonilice se găsesc grupări $-I$, formarea de cianhidrine este mult facilitată. Cetonele alifatice dau randamente slabe, iar cetonele pur aromatice nu reacționează de loc. Din motive sterice, cianhidrinele ciclohexanonei și ciclopentanonei sînt mai stabile decît cele rezultate din cetone aciclice.

Mod de lucru general pentru obținerea cianhidrinelor (tabelul 7.120).

Atenție! **În reacție se formează acid cianhidric liber! Ventilație! Mască de gaze! Sînt de asemenea toxice și cianhidrinele (de ce?). Cele mai multe cianhidrine sînt instabile din punct de vedere termic. De aceea înainte de distilare ele se stabilizează cu 1—2% acid fosforic conc., acid sulfuric sau acid cloracetic. În caz contrar poate avea loc o descompunere sub formă de explozie. În caz că cianhidrinele se depozitează, ele trebuiese de asemenea stabilizate!**

Tabelul 7.120

Sinteza cianhidrinelor

Produs final	Substanța inițială	Constante fizice	Rand. %
Cianhidrina acetonei	Acetonă	$p.f._{15}$ 81°C n_D^{20} 1,4013	60
Cianhidrina metiletilcetonei	Butanonă	$p.f._{20}$ 91°C n_D^{20} 1,4151	50
Cianhidrina dietilcetonei	Pentanonă-(3)	$p.f._{8}$ 88°C n_D^{20} 1,4251	50
Cianhidrina acetaldehidei	Aceataldehidă	$p.f._{20}$ 95°C n_D^{20} 1,4052	70
Nitrilul acidului mandelic[1]) Cianhidrina ciclohexanonei	Benzaldehidă Ciclohexanonă	*p.t.* 20°C $p.f._{18}$ 126°C *p.t.* 29°C	70 60

[1]) Nitrilul acidului mandelic este instabil; se prelucrează imediat mai departe sub formă brută (vezi D.7.1.6)!

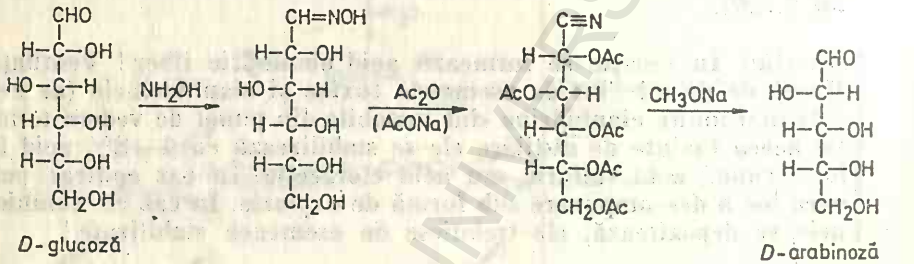
Într-un balon cu 3 gîturi prevăzut cu agitator, refrigerent cu reflux, pîlnie de picurare și termometru interior (vezi fig. A.4d) se dizolvă sub agitare 1 mol cianură de sodiu fin pulverizată în 120 ml apă și se tratează cu 1,2 moli de combinație carbonilică. Se răcește la 0°C și se picură încet sub agitare puternică 0,85 moli de acid sulfuric 35%, astfel încît temperatura

interioară să nu depășească +5°C. După terminarea adăugării se mai agită încă 15 minute și apoi se filtrează imediat sulfatul acid de sodiu format. (Atenție ! Acid cianhidric !). Se separă apoi stratul de cianhidrină, sarea se spală de două ori cu cîte 100 ml eter și faza apoasă se extrage cu același eter. Extractele eterice se unesc cu cianhidrina, se usucă cu sulfat de sodiu anhidru, se tratează cu 1 g acid cloracetic, se evaporă eterul și se distilă la vid cianhidrina printr-o mică coloană Vigreux (Nișă !)

Prepararea *nitrilului acidului glicolic* (*Cianhidrina formaldehidei*): GAUDRY, R., „Org. Syntheses", Coll. Vol. III (1955), 436.

Cianhidrinele se folosesc la prepararea acizilor α-hidroxilici și anume prin saponificarea acidă a grupării nitrilice (de ce nu bazică ?) (vezi și D.7.1.6., acidul mandelic, acidul lactic).

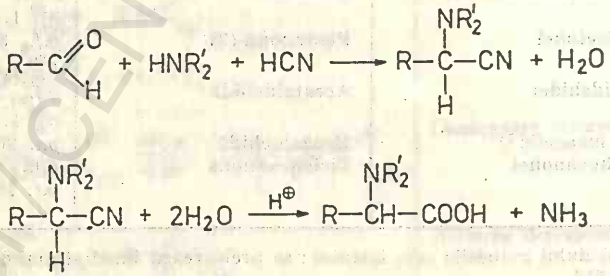
Descompunerea alcalină a cianhidrinelor la aldehide se aplică la reacțiile de degradare a aldozelor (scindarea Wohl), de exemplu :



[7.121]

A se explica diferitele faze ale acestei reacții !

Dacă reacția aldehidelor cu acid cianhidric se efectuează în prezența unor cantități echimolare de amoniac (sau și amine primare respectiv secundare), se formează aminonitrili, prin a căror saponificare acidă rezultă α-aminoacizi (sinteza Strecker) :



[7.122]

La sintezele de aminoacizi dificultatea constă în separarea aminoacidului de sărurile anorganice (solubilitate identică). Solubilitatea aminoacizilor este cea mai mică la punctul izoelectric. De aceea, unii aminoacizi greu solubili în apă pot precipita direct din amestecul brut prin fixarea *p*H-ului la valoarea corespunzătoare acestui punct (vezi de ex. tabelul 6.12). În cele mai multe cazuri însă aminoacizii trebuie să fie extrași din amestecul de sare sub formă de clorhidrați, folosind de exemplu alcool absolut. Din clorhidrați, se pun în libertate aminoacizii

cu baze respectiv schimbători de ioni, în solvenți adecvați. În modul de lucru descris mai jos se tratează soluția alcoolică a clorhidratului cu dietilamină respectiv tri-*n*-butilamină, cînd clorhidratul acestei combinații mai bazice rămîne dizolvat în alcool, în timp ce aminoacidul precipită.

Mod de lucru general pentru obținerea α-aminoacizilor după Strecker (tabelul 7.123).

Atenție la manipularea cianurilor! La acidularea amestecului de reacție se degajă acid cianhidric. Nișă ! A se umple sticla de presiune numai pînă la 1/3 din volumul ei, în timpul reacției, a se înveli cu o cîrpă și înainte de deschidere a se lăsa să se răcească ! Ochelari de protecție !

Se introduce într-o sticlă de presiune o soluție saturată la rece de 0,55 moli clorură de amoniu, 100 ml soluție concentrată de amoniac și o soluție de 0,55 moli de cianură de sodiu în 50 ml apă. Apoi se răcește în apă cu gheață și se adaugă în picături și sub agitare 0,5 moli din aldehida sau cetona corespunzătoare.

Tabelul 7.123

α-Aminoacizi după Strecker

Produs final	Substanța inițială	Constante fizice	Randament %
DL-Alanină	Aldehidă acetică [1])	*p.t.* 295°C	50
Acid DL-α-amino-butiric	Aldehidă propionică	*p.t.* 285°C (desc)	60
DL-Norvalină	Aldehidă *n*-butirică	*p.t.* 303°C [2]) (desc)	65
DL-Valină	Aldehidă *i*-butirică	*p.t.* 298°C (desc)	14
DL-Metionină	Aldehidă β-metilmercapto-propionică	*p.t.* 281°C (desc)	60
DL-Fenilglicină [3])	Benzaldehidă	*p.t.* 256°C	50
DL-α-metilalanină	Acetonă	*p.t.* 316°C (desc)	55

[1]) Se dizolvă în 100 ml eter care apoi se distilă în timpul prelucrării

[2]) În tub închis

[3]) După saponificare se tratează amestecul de reacție cu amoniac concentrat pînă la reacție slab alcalină, iar acidul precipitat se filtrează. Pentru ultrapurificare, vezi STEIGER, R. E., „Org. Syntheses", Coll. Vol. III (1955), 84.

În cazul combinațiilor carbonilice aromatice se mai adaugă în plus 100 ml metanol pentru a mări solubilitatea combinației carbonilice. Sticla de presiune închisă se scutură 5 ore la temperatura camerei cu un dispozitiv de agitare. În cazul cetonelor se încălzește 5 ore sub agitare la 50°C pe o baie de apă.

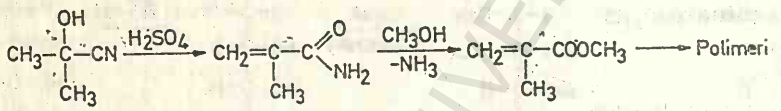
Se deschide apoi cu atenție sticla de presiune răcită, se trece conținutul într-o instalație de distilare în vid și se distilă la vidul trompei de apă, temperatura băii fiind 30—40°C, cînd amoniacul și o parte din apă trece în distilat. Se adaugă apoi 300 ml acid clorhidric concentrat (Atenție ! se degajă puțin acid cianhidric ! Nișă !) și se fierbe 3 ore la reflux, pentru sapo-

nificarea aminonitrilului. Se distilă apoi în vid pînă la sec, în final pe baia de apă la fierbere, iar reziduul fierbinte se extrage de două ori cu cîte 100 ml de metanol. Filtratele unite mai depun la răcire încă puțină clorură de amoniu și se mai filtrează încă odată. Apoi se adaugă dietilamină sau tributilamină pînă la reacție slab alcalină, cînd se pune în libertate aminoacidul. Se lasă în repaos peste noapte în frigider, se filtrează aminoacidul depus și se spală cu metanol și eter. La nevoie se poate recristaliza din alcool apos.

Hidrazo-bis-(ciclohexancarbonitrilul) și *hidrazo-bis-(izobutironitrilul)* se obțin în mod analog din ciclohexanonă respectiv acetonă, sulfat de hidrazină și cianură de sodiu; OVRBERGER, C. G.; HUANG, P., BERENBAUM, M. B., „Org. Syntheses", Coll. Vol. IV (1963), 274.

Acidul α-etil-α-aminobutiric: STEIGER, R. E., „Org. Syntheses", Coll. Vol. III (1955), 66.

În tehnică se obține din cianhidrina acetonei esterul metilic al acidului polimetacrilic (sticlă plexi):



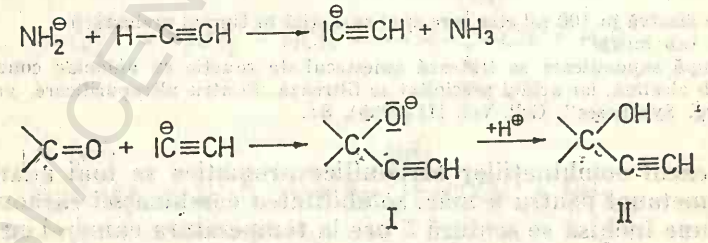
[7.124]

Din cianhidrina formaldehidei se obține glicină și din cianhidrina acetaldehidei, acidul lactic, iar din α-acetoxipropionitril prin piroliza esterului se obține acrilonitrilul (a se formula aceste din urmă reacții !).

7.2.2. Etinilarea combinațiilor carbonilice

Aldehidele și cetonele reacționează cu acetilene dînd derivați 3-hidroxi-acetilenici (etinilcarbinoli).

Etinilarea cetonelor se efectuează de obicei în amoniac lichid în prezența amidurii de sodiu, care se adaugă în cantități molare (de ce?).



[7.125]

Transformarea I → II are loc la descompunerea amestecului de reacție cu apă.

Cetonele alifatice se pot etinila în prezența hidroxidului de potasiu drept catalizator. Aldehidele reacționează mai bine în prezența acetilurii de cupru, deoarece catalizatorii bazici amintiți dau reacții secundare (condensări aldolice).

Prin reacția cetonelor și aldehidelor inferioare se pot forma combinații de mono- și diadiție. Astfel, din acetilenă și formaldehidă se poate obține atît alcoolul propargilic cît și butindiolul—(1,4). Prin modificarea raporturilor molare (concentrația acetilenei) reacția poate fi dirijată.

Mod de lucru general pentru etinilarea cetonelor (tabelul 7.126).

Atenție! **Cu amoniac lichid (*p.f.* = — 34°C) a se lucra întotdeauna sub nișă ! Masca de gaz și ochelarii de protecție să fie la îndemînă ! Unii alchinoli se pot descompune cu explozie în timpul distilării, mai ales în prezența substanțelor bazice. De aceea se evită agenții bazici de uscare, cum ar fi carbonatul de potasiu, se adaugă la masa de distilare o cantitate mică de acid succinic și se distilă după un paravan de protecție.**

Întreaga aparatură și reactivii trebuie să fi bine uscați **(vezi și anexa F).**

Un balon de 1 litru cu 3 gîturi prevăzut cu un agitator puternic, tub de introducere a gazului, termometru și pentru ieșirea gazului un tub de uscare cu hidroxid de sodiu, se introduce pînă la gît într-un amestec de metanol/zăpadă carbonică și apoi se introduce un curent rapid de amoniac pînă cînd se condensează cca 350—400 ml. În operațiile ce urmează se menține temperatura între —35°C și —40°C (balonul se introduce numai parțial în amestecul de răcire).

Tabelul 7.126

Etinilarea cetonelor

Produs final	Substanță inițială	Constante fizice	Randament %
3-Metil-butin-(1)-ol-(3)	Acetonă	*p.f.* 106°C n_D^{20} 1,4207	60
3-Metil-pentin-(1)-ol-(3)	Metiletilcetonă	*p.f.* 121°C n_D^{20} 1,4310	60
1-Etinil-ciclohexanol	Ciclohexanonă	$p.f._{15}$ 78°C n_D^{20} 1,4805 [1] *p.t.* 30°C	80
1-Etinil-ciclopentanol	Ciclopentanonă	$p.f._{18}$ 79°C *p.t.* 27°C	40
3-Fenil-butin-(1)-01-(3)	Acetofenonă	$p.f._{14}$ 107°C *p.t.* 51°C	70
3-Fenil-pentin-(1)-ol-(3)	Propiofenonă	$p.f._{10}$ 107°C n_D^{20} 1,5302 [1] *p.t.* 34°C	80

[1]) topitură subrăcită

Sub agitare puternică se adaugă 0,1 g azotat de Fe(III) și se introduce un curent puternic de acetilenă, care a fost în prealabil trecută prin două vase spălătoare cu acid sulfuric concentrat pentru îndepărtarea vaporilor de acetonă [1]). Cînd acidul sulfuric și din a doua sticlă spălătoare se închide

[1]) În butelie, acetilena este dizolvată în acetonă, vezi și anexa F.

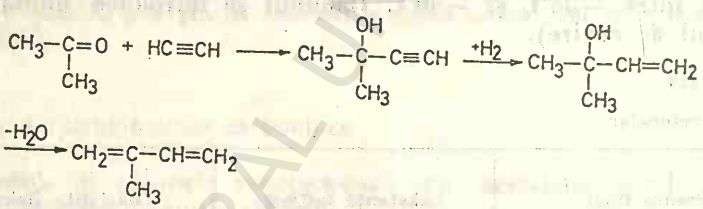
la culoare, acestea trebuie încărcate cu acid sulfuric proaspăt. Între vasele spălătoare și balonul de reacție mai trebuie montat un vas de siguranță (v. fig. A.9).

0,5 moli sodiu se taie în fîșii subțiri (se păstrează sub benzen uscat) și se introduc în soluție în porțiuni mici pe măsură ce coloratia albastră inițială[1]) dispare de fiecare dată. În momentul în care s-a dizolvat tot sodiul și s-a obținut o soluție (respectiv suspensie) incoloră pînă la gri deschis, se încetează introducerea de acetilenă.

Se picură în soluție în interval de 30 de minute, 0,5 moli cetonă uscată în 75 ml eter anhidru, se îndepărtează baia de răcire și se mai agită încă 2 ore. Se evaporă apoi amoniacul, cel mai bine se lasă să stea peste noapte. Reziduul se descompune cu apă (cu atenție!) și se acidulează slab cu acid sulfuric 50%. Apoi se extrage cu eter, se spală extractele reunite cu soluție de clorură de sodiu, se usucă peste sulfat de magneziu și se distilă adăugîndu-se o cantitate mică de acid succinic.

Reacția de etinilare prezintă importanță pentru sinteza combinațiilor nesaturate, mai ales a terpenelor, carotinoidelor și steroizilor. Astfel, se pot prepara de exemplu diferiți alcooli terpenici (linalool, geraniol, farnesol, fitol) și vitamina A. Citiți despre aceste reacții în tratate!

În tehnică, prin etinilarea formaldehidei se obține alcoolul propargilic și butindiolul-(1,4). Acesta din urmă prin hidrogenare la butandiol-(1,4) (vezi tabelul 4.92), constituie un produs de plecare pentru sinteza butadienei (vezi tabelul 3.31) și a tetrahidrofuranului (vezi tabelul 2.36). Prin intermediul 3-metil-butinolului-(3) rezultat din acetonă se poate obține izoprenul:



[7.127]

3-Metil-pentinol-(3) (din metiletilcetonă) se folosește ca somnifer și calmant (Pentinol, RDG).

7.2.3. Reacția aldolică

Printr-o reacție aldolică se înțelege reacția aldehidelor și cetonelor (componenta carbonilică) cu ele însele sau cu alte aldehide și cetone, ca și alte combinații C—H-acide (componente metilenice)[2]).

Mecanismul reacției aldolice catalizată bazic este redat în [7.113] (A se formula reacția aldolică cu aldehida propionică!). Ca baze se preferă hidroxizii alcalini și alcalino-pămîntoși. Reacția catalizată acid formulată în [7.115] nu prezintă mare importanță.

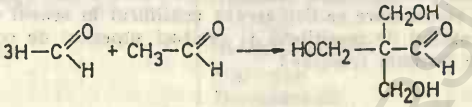
[1]) Coloratia albastră este produsă de sodiul dizolvat în amoniac lichid. Sub acțiunea sărurilor de fier se catalizează transformarea sa în amidura de sodiu (incoloră). Formarea acetilurii de sodiu are loc foarte rapid. Reacția se poate efectua și în așa fel încît să se prepare întîi soluția de amidură de sodiu și apoi să se introducă acetilena.

[2]) În sens mai larg, se denumesc reacții aldolice multe reacții ale aldehidelor și cetonelor cu alte combinații C-H-acide. Această clasificare este justificată prin aceea că în toate cazurile este vorba, în principiu, de același mecanism de reacție.

Dacă se lucrează la temperaturi joase, se pot izola în general aldolii simpli, fără nici o dificultate. În cazul aldolilor formați din aldehide aromatice are loc însă foarte ușor o deshidratare, deoarece se formează un sistem conjugat extins. În reacția aldolică catalizată acid se formează întotdeauna produsul de condensare.

Cînd aldehidele sînt componentele carbonilice, reacția decurge foarte ușor, iar echilibrul [7.113] este deplasat mult spre dreapta.

Despre reactivitatea diferitelor aldehide rămîn valabile considerentele anterioare. Astfel, formaldehida este cea mai reactivă (de ce?). Cu componente metilenice deosebit de reactive (de ex. dihidrorezorcină, vezi D.7.4.3) reacționează chiar fără catalizator, în soluție apoasă. Spre deosebire de alte aldehide, poate forma și aducți, în care *toți* atomii de hidrogen de la atomul de carbon α al componentei metilenice sînt substituite, de ex.:

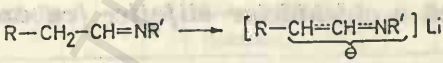


[7.128]

Această combinație metilolică suferă foarte ușor o reacție Cannizzaro mixtă, transformîndu-se în pentaeritrită, vezi D.7.3.2. Aldehidele aromatice sînt cele mai puțin reactive.

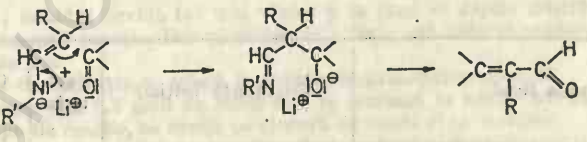
În reacția aldolică între o aldehidă și cetonă, cetonele funcționează întotdeauna drept componentă metilenică din cauza activității lor carbonilice reduse (reacție Claisen-Schmidt). La fel se comportă și cetonele care nu posedă hidrogen alfa activ (de ex. benzofenona), care nu reacționează cu aldehide care posedă un metilen activ; în aceste cazuri are loc autoaldolizarea componentei aldehidice.

Se poate forța reacția în care componenta metilenică să fie aldehida, dacă se micșorează activitatea carbonilică a aldehidei prin transformarea ei în prealabil într-o bază Schiff (vezi [7.6]) și dacă apoi din aceasta se formează un anion, de ex. sub acțiunea diizopropilamidurii de litiu:



[7.129]

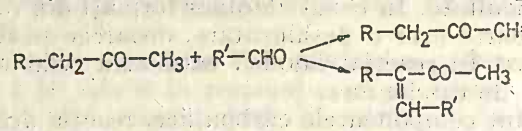
Autoadiția anionului este redusă. Reacția cu grupa carbonilică de la alte aldehide sau cetone conduce la aldoli *N*-analogi, care prin distilare cu vapori de apă, în prezența acidului oxalic, se pot transforma în aldehide α, β-nesaturate:



[7.130]

Dacă o cetonă posedă două poziții reactive, ca de exemplu acetona sau butanona, în reacția aldolică normală se pot obține produși mono și dialdolici. Dacă se urmărește obținerea mono-aductului, trebuie să se folosească componenta metilenică într-un exces 2—3 molar. A se explica, de ce în reacția aldehidelor alifatice, cu cetone respectiv aldehide aromatice nu se amestecă componenții de la bun început, ci se picură încet aldehida alifatică la amestecul de reacție care conține și catalizatorul! — De ce nu sînt necesare asemenea măsuri de precauție și în cazul reacției dintre aldehide aromatice cu cetone?

Dacă se folosește o cetonă asimetrică în reacția aldolică, sînt posibili doi produși diferiți:



[7.131a]

[7.131b]

Reacția catalizată acid cu aldehide aromatice conduce în general la o condensare la gruparea metilenică (b), pe cînd în mediu alcalin se atacă preferențiat gruparea metilică (a). Aldehidele alifatice neramificate reacționează, de obicei, independent de mediu, cu gruparea metilenică.

Poziția echilibrului la aldolizarea unei cetone cu ea însăși sau cu o altă cetonă este nefavorabilă, astfel încît de exemplu diacetonalcoolul se poate obține din acetonă printr-o reacție aldolică cu randament util numai dacă aldolul format se elimină continuu din amestecul de echilibru.

În prezența unui acid puternic (acid sulfuric concentrat) acetona poate de asemenea autocondensa. (Prin faza de condensare se deplasează echilibrul în sensul dorit). În acest caz se formează însă pe lîngă oxidul de mesitilenă și produși superiori de condensare, de exemplu foronă, mesitilenă. A se formula reacțiile!

Mod de lucru general pentru aldolizări (tabelul 7.132).

A. Aldolizări ale aldehidelor alifatice

Într-un balon de 250 ml cu 3 gîturi, prevăzut cu agitator, pîlnie de picurare și termometru în interior se introduce 1 mol din aldehida respectivă[1]) în 75 ml de eter și se adaugă sub răcire cu apă, foarte încet, 0,02 moli hidroxid de potasiu metanolic 15%, menținînd temperatura interioară la 10—15°C. Se mai agită apoi încă 1,5 ore la temperatura camerei. Apoi se neutralizează precaut cu cantitatea echimolară de acid acetic glacial, se separă acetatul de potasiu, se usucă peste noapte pe sulfat de sodiu și se distilă la temperatură cît mai joasă.

B. Reacție aldolică a aldehidelor alifatice (cu excepția formaldehidei) cu cetone

Într-un balon de 500 ml cu 3 gîturi, prevăzut cu agitator, pîlnie de picurare și termometru în interior se introduce cetona[1]) și se adaugă 0,03 moli

Tabelul 7.132

Reacții aldolice

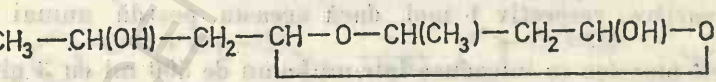
Produs final	Substanță inițială	Varianta	Constante fizice	Randament %
3-Hidroxi-butanal[1]) (acetaldol)	Aldehidă acetică	A	$p.f._{20}$ 83°C n_D^{20} 1,4238	60
2-Metil-3-hidroxi-pentanal (propionaldol)	Aldehidă propionică	A	$p.f._{11}$ 85°C n_D^{20} 1,4373	60

[1]) Aldehidele și cetonele se introduc proaspăt distilate.

Tabelul 7.132 (continuare)

Produs final	Substanță inițială	Varianta	Constante fizice	Randament %
Aldehidă tiglinică [2]	Aldehidă acetică Aldehidă propionică	A	*p.f.* 118°C n_D^{20} 1,4475	30
2-Etil-3-hidroxi-hexanal (butiraldol)	Aldehidă *n*-butirică	A	$p.f._{10}$ 100°C n_D^{20} 1,4409 [2]	70
4-Hidroxi-pentanonă-(2)	Aldehidă acetică Acetonă	B	$p.f._{10}$ 60°C n_D^{20} 1,4265	60
3-Metil-4-hidroxi-pentanonă-(2)	Aldehidă acetică Butanonă	B	$p.f._{10}$ 76°C n_D^{20} 1,4350	70
4-Hidroxi-heptanonă-(2)	Aldehidă *n*-butirică Acetonă	B	$p.f._{12}$ 92°C n_D^{20} 1,4360	70
2-Nitro-3-hidroxibutan	Aldehidă acetică Nitroetan	B	$p.f._{17}$ 99°C n_D^{20} 1,4420	60
Benzalacetonă	Benzaldehidă Acetonă	C	$p.f._{16}$ 140°C *p.t.* 41°C	60
Aldehidă cinamică [4]	Benzaldehidă Aldehidă acetică	C	$p.f._{16}$ 124°C n_D^{20} 1,6160	60
Anisalacetonă	Aldehidă anisică Acetonă	C	$p.f._{18}$ 185°C *p.t.* 74°C	80
Furfuralacetonă	Furfurol Acetonă	C	$p.f._{8}$ 114°C *p.t.* 39°C	50
α-Nitrostiren [5]	Benzaldehidă Nitrometan	C	*p.t.* 58°C (alcool)	80
Benzalacetofenonă [6]	Benzaldehidă Acetofenonă	C	*p.t.* 57°C (alcool)	75
Dibenzalacetonă	Benzaldehidă Acetonă	C	*p.t.* 111°C (acetonă—15°	70
Furfuralacetofenonă	Furfurol Acetofenonă	C	$p.f._{7}$ 179°C *p.t.* 26°C	80
2-Metil-2-hidroximetil-propanal	Formaldehidă Izobutiraldehidă	D	*p.t.* 86°C (bezen/eter de petrol)	80
3-Hidroximetil-butanonă-(2)	Formaldehidă Butanonă	D	$p.f._{10}$ 80°C n_D^{20} 1,4340	50

[1]) Se distilă pe o coloană Vigreux de 20 cm; acetaldolul trece prin ședere rapid într-un produs dimer („Paraldol"),



p.t. 97°C (eter); lichidul devine tot mai vîscos și în final se depun cristale. Un adaos mic de apă împiedică această reacție. Din paraldol se reformează aldolul monomer prin distilare la vidul trompei de apă.

[2]) Indicele de refracție se referă la substanța proaspăt preparată.

[3]) Se folosesc cîte 0,5 moli de aldehidă; se lucrează în atmosferă de azot. După distilare se separă apa de reacție, se usucă pe clorură de calciu și se rectifică.

[4]) Metanolul se înlocuiește cu apă; a se lucra sub atmosferă de azot; se amestecă 2 moli de benzaldehidă și 0,1 moli de hidroxid de potasiu; apoi se picură soluția apoasă 30% de aldehidă acetică și, după ce s-a picurat jumătate din soluție, se mai adaugă încă o dată 0,05 moli de hidroxid de potasiu în 30 ml apă.

[5]) Raportul molar al produșilor de plecare 1 : 1; se lucrează cu cantitatea echimolară de hidroxid sub + 5°C; după 15 minute se toarnă încet în acid clorhidric diluat în exces, răcit la gheață.

[6]) Cantitatea de metanol se triplează; se agită 8 ore.

hidroxid de potasiu metanolic 15%. Dacă cetona posedă numai o grupare metilenică respectiv metilică reactivă, se introduce un mol, în toate celelalte cazuri, 3 moli, în cazul în care se prepară produsul 1 : 1.

Sub agitare puternică și răcire cu apă se adaugă încet (4—6 ore) și în picături 1 mol din aldehida alifatică corespunzătoare proaspăt distilată, în 75 ml de eter, menținînd temperatura interioară de 10—15°C; se mai agită încă 1,5 ore la temperatura camerei. Apoi se neutralizează cu acid acetic glacial, se usucă pe sulfat de sodiu și se distilă.

C. Reacția aldehidelor aromatice cu cetone

Atenție! Cetonele α, β-nesaturate sînt foarte iritante pentru piele și mucoase. Locurile atinse se spală cu alcool diluat.

Într-un balon de 1 litru cu 3 gîturi prevăzut cu agitator, pîlnie de picurare și termometru în interior se introduce 1 mol de aldehidă și cetonă [1]) în 200 ml metanol. Dacă în cazul cetonelor care au mai multe grupări metilenice respectiv metilice reactive, se urmărește obținerea produșilor de monocondensare, se folosesc 3 moli, în schimb cînd se urmărește un produs 2 : 1, se folosesc numai 0,5 moli. În această soluție se picură sub agitare puternică 0,05 moli hidroxid de potasiu 15% la o temperatură interioară de 20—25°C. Apoi se mai agită încă 3 ore și se neutralizează cu acid acetic glacial. Produșii de reacție solizi depuși se filtrează și se spală cu apă. În toate celelalte cazuri se diluează cu apă și se filtrează, respectiv se extrage cu eter. Extractul eteric se spală cu apă, se usucă pe sulfat de sodiu și se distilă.

Pentru prepararea ω-nitrostirenului trebuie folosit 1 mol de hidroxid, iar amestecul de reacție se toarnă după 30 de minute într-o cantitate dublu molară de acid clorhidric 20%.

D. Reacții cu formaldehidă

Pentru obținerea aducților 1 : 1 se suspendă 1 mol de paraformaldehidă în 5 moli de componentă metilenică [2]) dacă aceasta posedă mai multe poziții reactive, respectiv 1 mol, dacă aceasta posedă numai o poziție reactivă.

Acest amestec se introduce într-un balon de 500 ml cu 3 gîturi, prevăzut cu agitator, refrigerent de reflux și termometru în interior, unde se tratează cu soluție alcoolică 15% de hidroxid de potasiu pînă la pH = = 10—11 și se încălzește 0,5—1 oră sub agitare la 40—45°C. Paraformaldehida trece astfel în soluție și nu se mai poate identifica [3]).

Se verifică din cînd în cînd pH-ul și eventual se mai adaugă puțin hidroxid. Se neutralizează apoi cu acid acetic glacial, se filtrează produșii de reacție solizi și se spală cu apă, sau se separă stratul organic și se distilă.

[1]) Aldehidele și cetonele se folosesc proaspăt distilate.

[2]) Cînd cetonele sînt partenerii de reacție, se face testul cu soluție de azotat de argint („Proba Tollens"), vezi E.1.2.3.

[3]) Cînd partenerii de reacție sînt cetonele, se face testul cu soluție de azotat de argint („Proba Tollens"), vezi E.1.2.3.

Dacă se modifică corespunzător rapoartele stoichiometrice, se pot obține în același fel produșii α,α-bis(hidroximetilici), respectiv α,α,α-tris-(hidroximetilici).

Sintezele se pot efectua și la scară semimicro. În acest caz se lucrează cu un agitator magnetic.

Obținerea diacetonalcoolului[1].

Într-un balon cu fund rotund de 250 ml cu cap Soxhlet (vezi fig. A.89) și un refrigerent de reflux eficace, se încălzește 1 mol de acetonă, la reflux puternic, pe baia de apă. Capsula de extracție se umple pînă la jumătate cu oxid de bariu, care se acoperă cu puțină vată. Sfîrșitul reacției este indicat prin aceea că lichidul nu mai fierbe pe baia de apă (după cca 30 de ore). Apoi se fracționează la vid. $p.f._{23} = 73°C$; $n_D^{20} = 1{,}4235$.

Pseudoiononă din citral și acetonă: RUSSELL, A, KENYON, R. L., „Org. Syntheses", Coll. Vol. III (1955), 747.

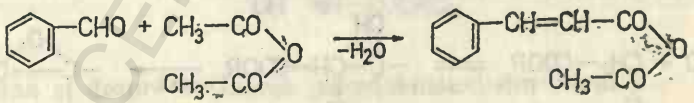
10-Carbetoxi-octalon-(2)-$\Delta^{1,9}$ din 2-carbetoxi- (γ-oxobutil)-ciclohexanonă: DREIDING, A. D., TOMASEWSKI, A. J., *J. Amer. Chem. Soc.*, 77 (1955), 412.

10-Metil-octalindion(2,5)-$\Delta^{1,9}$ din 2-metil-2- (γ-oxobutil)-ciclohexandion-(1,3): NAZAROV, I. N. ș.a., *Z. obșc. chimii*, 26 (88) (1956), 441.

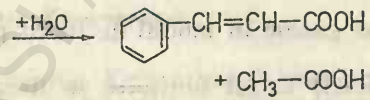
Adiția aldolică a acetaldehidei prezintă importanță tehnică la obținerea butadienei prin intermediul butandiolului-(1,3) (vezi tabelul 3.31). Un produs secundar al acestei sinteze este croton-aldehida, din care prin hidrogenare se obține *n*-butiraldehida și *n*-butanolul (vezi tabelul 4.92). Produsul de condensare aldolic al butiraldehidei se prepară de asemenea industrial și se hidrogenează la 2-etil-hexanol (vezi D.7.1.8.1.).

După principiul adiției respectiv condensării aldolice reacționează cu aldehide și cetone o serie întreagă de combinații C—H-acide.

În sinteza Perkin aldehidele reacționează cu anhidridele acizilor carboxilici alifatici și se formează acizi organici α, β-nesaturați. Ca agenți de condensare bazici servesc sărurile alcaline ale acizilor carboxilici sau baze terțiare (piridină). Cel mai ușor decurge reacția cu aldehide aromatice, cînd se obțin acizi cinamici, de exemplu:



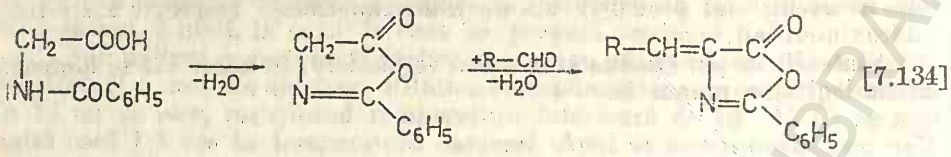
[7.133]



În același mod are loc și condensarea cu acidul benzoilamino-acetic (acidul hipuric). În condițiile de reacție se formează mai întîi așa-numita

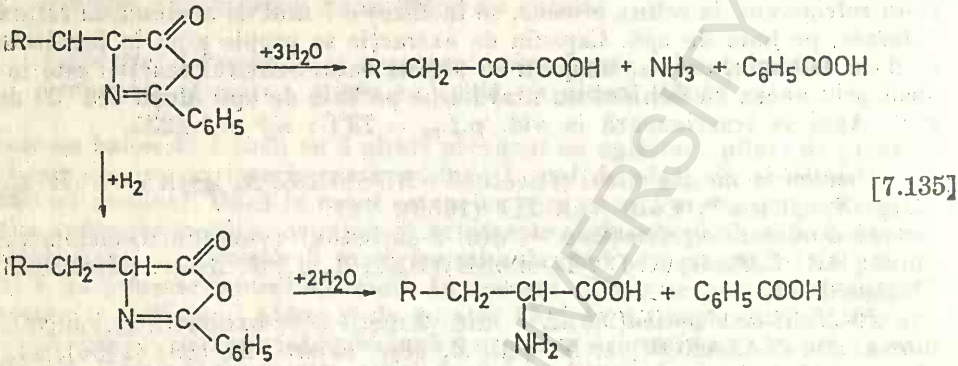
[1]) După CONANT, J. B., TUTTLE, N., în: AMUS, R., „Organische Synthesen", Vieweg & Sohn, Braunschweig, 1937, p. 192.

azlactonă, care apoi reacționează cu combinația carbonilică:



[7.134]

Azlactonele nesaturate obținute se pot saponifica trecînd în acizi α-cetonici, respectiv după o reducere prealabilă, în α-aminoacizi (sinteza aminoacizilor după Erlenmeyer):

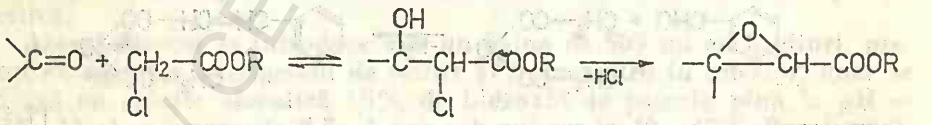


[7.135]

Randamente mai bune în aminoacizi se obțin dacă în locul acidului hipuric se folosește de exemplu hidantoina sau rodamina (A se informa din manuale despre structura acestor combinații!).

În condiții energice se pot folosi și esterii acizilor carboxilici drept componente metilenice. Aceștia reacționează cu aldehide și cetone aromatice în prezența catalizatorilor de alcoxizi alcalini, trecînd în esteri cinamici. Față de cetonele alifatice esterii funcționează drept componente carbonilice (condensarea de esteri, vezi D.7.2.6). A se justifica această deosebire.

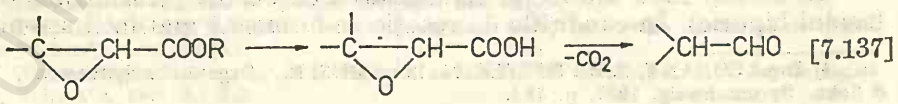
Esterii acizilor grași α-clorurați, fiind mai acizi, reacționează ca și componentă metilenică atît cu aldehide cît și cu cetone. În acest caz se formează mai întîi o clorhidrină, care în condițiile de reacție elimină imediat acid clorhidric (reacție Darzens-Claisen):



[7.136]

Cîteva exemple preparative se găsesc în modul de lucru pentru condensarea esterică (vezi D.7.2.6).

2,3-Epoxiesterii (esterii glicidici) astfel obținuți se decarboxilează la saponificare și se transpun în aldehide:



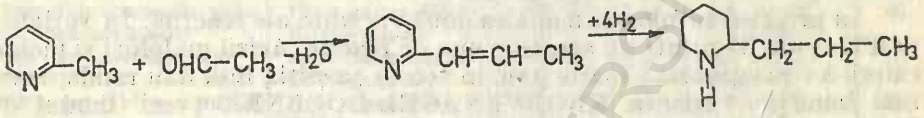
[7.137]

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În plus, mai există şi alte combinaţii C—H-acide, care pot să reacţioneze cu aldehide şi cetone fiind componentă metilenică, de exemplu *o*- şi *p*-nitrotoluenul, α- şi γ-picolinele, ciclopentadiena ş.a. A se explica aciditatea C—H a acestor substanţe şi a se formula reacţiile lor aldolice!

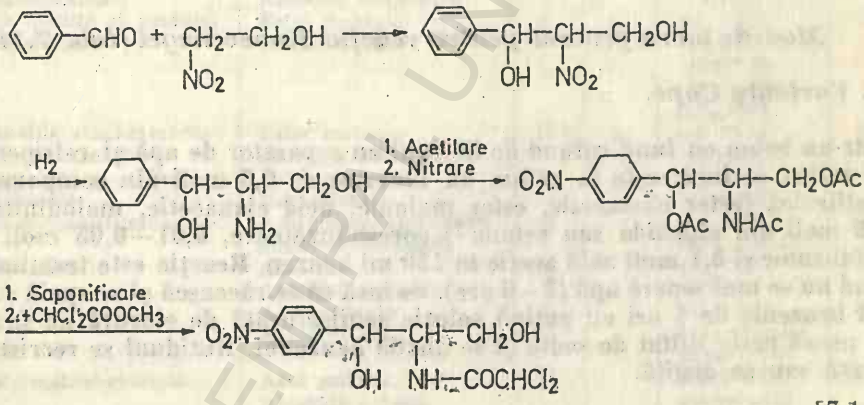
De asemenea şi formarea benzoinei din benzaldehidă în prezenţa unor cantităţi catalitice de cianură alcalină (condensarea benzoinică) constituie în ultima ei etapă o reacţie aldolică. A se informa despre acest lucru din manuale!

Aşa cum arată toate aceste exemple, reacţia aldolică este multilaterală şi din acest motiv este foarte importantă în sinteză, mai ales la formarea unor legături C—C. Pentru a ilustra aplicarea ei, se redă sinteza coniinei care a fost primul alcaloid obţinut sintetic de către LADENBURG (1886):



[7.138]

De asemenea la sinteza unui antibiotic, şi anume a cloromicetinei (cloramfenicol), se foloseşte reacţia aldolică (1949):



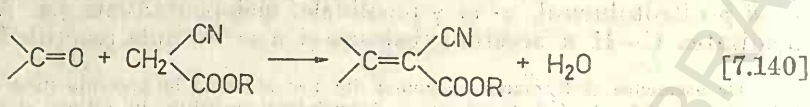
[7.139]

A se informa şi despre obţinerea pseudoiononei din citral!

7.2.4. Reacţia Knoevenagel

Condensarea Knoevenagel este un caz special de condensare aldolică, la care se folosesc componente metilenice cu o deosebită aciditate C—H. Aceste combinaţii sînt acelea la care gruparea metilenică este activată de *două* grupe, ca de exemplu acid malonic, molonester malonic, ester malonic, acid cianacetic şi esterul lui, malonitril, β-dicetone ş.a. Din cauza posibilităţii de conjugare a legăturii duble cu sistemul β-dicarbonilic,

reacţia conduce întotdeauna la combinaţiile nesaturate corespunzătoare prin eliminare de apă, de exemplu:



[7.140]

Dacă se folosesc combinaţiile metilenice mai reactive amintite, mai ales acidul cianacetic respectiv esterul lui şi malonitrilul, se obţin de la aldehide şi cetone (acestea fiind componentele carbonilice), randamente bune; componentele metilenice mai puţin reactive reacţionează de multe ori numai cu aldehidele.

Catalizatorii folosiţi sînt: piperidina, acetatul de amoniu, β-alanina ş.a. în prezenţă de acid acetic glacial.

În practică se folosesc mai ales două variante ale reacţiei. În varianta COPE se distilă printr-un azeotrop apa de reacţie. Acizii malonici şi monoesterii lor reacţionează foarte greu în aceste condiţii, însă dau randamente mai bune în varianta KNOEVENAGEL-DOEBNER (vezi modul de lucru). La aceasta se decarboxilează produsul de condensare şi se obţin direct acizii α, β-nesaturaţi monocarboxilici. Acest procedeu este de cele mai multe ori mult mai simplu decît sinteza clasică Perkin şi are de asemenea avantajul că poate fi folosit şi la aldehide.

Mod de lucru general pentru reacţia Knoevenagel (tab. 7.141).

A. Varianta Cope.

Într-un balon cu fund rotund de 500 ml cu separator de apă şi refrigerent de reflux se încălzeşte la reflux un amestec de 0,5 moli din componenta metilenică (ester cianacetic, ester malonic, acid cianacetic, malodinitril), 0,5 moli din aldehida sau cetona [1]) corespunzătoare, 0,01—0,05 moli de catalizator şi 0,1 moli acid acetic în 150 ml benzen. Reacţia este terminată, cînd nu se mai separă apă (2—6 ore). Se lasă să se răcească şi se spală stratul benzenic de 4 ori cu puţină soluţie semisaturată de clorură de sodiu, se usucă peste sulfat de sodiu şi se distilă benzenul. Reziduul se recristalizează sau se distilă.

B. Varianta Knoevenagel-Doebner.

Într-un balon cu fund rotund de 500 ml se dizolvă 1,2 moli acid malonic în cca. 180 ml piridină anhidră şi apoi se adaugă, după încetarea efectului slab exoterm, 1,0 mol din aldehida respectivă şi 0,1 moli piperidină. Se încălzeşte apoi pe baia de apă la reflux pînă la încetarea degajării de CO_2. După răcire se toarnă pe gheaţă acid clorhidric concentrat, pentru a îndepărta piridina şi piperidina.

[1]) În cazul aldehidelor şi cetonelor alifatice inferioare (pînă la pentanonă) se introduc 0,6 moli din combinaţia carbonilică. Substanţele de plecare lichide se folosesc proaspăt distilate.

Tabelul 7.141

Condensarea Knoevenagel

Produs final	Substanța inițială	Varianta	Catalizator [1]	*p.f.* n_D^{20} respectiv *p.t.*	Randament %
Acid izopropilidencianacetic	Acid cianacetic Acetonă	A	Al	*p.t.* 134°C (acetonă/benzen)	90
Dinitrilul izopropilidenmalonic	Dinitril malonic Acetonă	A	Al	$p.f._{16}$ 101°C 1,4262	90
Ester etilic al acidului 2-cian-3-metilpenten-(2)-carboxilic	Ester cianacetic Butanonă	A	Al	$p.f._{11}$ 117°C 1,4650	85
Ester etilic al acidului ciclohexilidencian-acetic	Ester cianacetic Ciclohexanonă	A	A	$p.f._{9}$ 151°C 1,4950	80
Acid ciclohexilidencian-acetic [2]	Acid cianacetic Ciclohexanonă	A	A	*p.t.* 110°C (benzen)	70
Ciclohexen-(1)-il-acetonitril [3]	Acid cianacetic Ciclohexanonă	A	A	$p.f._{10}$ 93°C 1,4769	75
Ester etilic al acidului 2-cian-3-metil-cinamic	Ester cianacetic Acetofenonă	A	A	$p.f._{2}$ 12°C 1,5468	70
Ester dietilic al acidului butiliden-malonic	Ester malonic Aldehidă butirică	A	P	$p.f._{25}$ 144°C 1,4425	55
Ester dietilic al acidului izobutilidenmalonic	Ester malonic Aldehidă izobutirică	A	P	$p.f._{27}$ 136°C 1,4398	90
Ester dietilic al acidului benzalmalonic	Ester malonic Benzaldehidă	A	P	*p.t.* 32°C 1,5347 (topitură subrăcită) $p.f._{18}$ 186°C	70
Ester etilic al acidului cumarin-3-carboxilic	Ester malonic Aldehidă salicilică	A [4]	P	*p.t.* 94°C (alcool/apă)	75
Ester etilic al acidului 2-ciancinamic	Ester cianacetic Benzaldehidă	A	Al	*p.t.* 49°C (alcool)	80
Acid *p*-dimetilaminocinamic [5]	Acid malonic; *p*-Dimetilamino-benzaldehidă	B		*p.t.* 216°C desc. (alcool)	75
Acid sorbic	Acid malonic Aldehidă crotonică	B		*p.t.* 134°C (apă)	30
Acid cinamic	Acid malonic Benzaldehidă	B		*p.t.* 136°C (apă sau apă/alcool 3 : 1)	85
Acid *p*-metoxi-cinamic	Acid malonic Aldehidă anisică	B		*p.t.* 172°C (alcool/apă)	50
Acid 3-metoxi-4-hidroxi-cinamic-(acid ferula)	Acid malonic Vanilină	B		*p.t.* 173°C (apă)	80

[1] A = acetat de amoniu 0,05 moli; Al = 0,01 moli β-alanină, P = 0,02 moli piperidină.

[2] Soluția de reacție spălată și uscată se evaporă, iar cristalele precipitate și filtrate se spală cu benzen rece.

[3] Amestecul de reacție spălat și uscat se distilă direct în vid (50—70 torr). Astfel se decarboxilează acidul ciclohexiliden-cianacetic la ciclohexenilacetonitril, care distilă la acest vid la 130—140°C. Distilatul se reia apoi în benzen, se desacidulează în mod obișnuit și se distilă din nou în vid.

[4] Se folosește numai 0,01 moli acid acetic glacial.

[5] Din soluția clorhidrică care rezultă la prelucrare, se izolează produsul prin adaos de amoniac apos.

Tabelul 7.141 (continuare)

Produs final	Substanţa iniţială	Varianta	Catalizator [1]	*p.f.* n_D^{22} respectiv *p.t.*	Randament
Acid *m*-nitro-cinamic	Acid malonic *m*-Nitro-benzaldehidă	B		*p.t.* 203°C (alcool)	85
Acid 3-furil-acrilic	Acid malonic Furfurol	B		*p.t.* 140°C (hexan)	85
Ester metilic al acidului *m*-nitro-cinamic	Ester monometilic al acidului malonic *m*-Nitrobenzaldehidă	B		*p.t.* 124°C (acetonă/izopropanol)	80
Acid *p*-nitro-cinamic [6])	Acid malonic *p*-Nitro-benzaldehidă	B		*p.t.* 286°C (glicol), sublimează peste 200°C	90

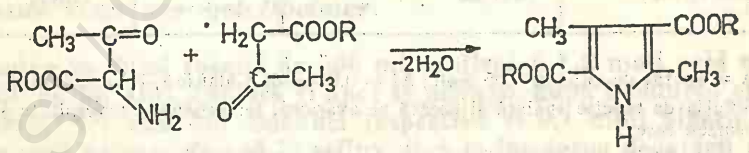
[6]) Se lucrează în 300 ml piridină.

Dacă acidul carboxilic se separă în stare solidă, amestecul de reacţie se lasă să stea cîteva ore în frigider pentru completarea cristalizării şi apoi se filtrează. Produşii lichizi se extrag cu eter sau benzen. De asemenea şi în cazul acizilor carboxilici care se separă solizi se poate mări randamentul, dacă se extrage soluţia mumă. După uscarea extractului eteric respectiv benzenic cu sulfat de sodiu se evaporă solventul, iar reziduul se distilă sau se recristalizează.

La fel ca acidul malonic pot reacţiona şi monoalchilesterii malonici. Se obţin esterii carboxilici nesaturaţi corespunzători.

Cele două procedee se pot aplica şi la scara semimicro. În procedeul Cope se lucrează în acest caz cu 30—50 ml agent de antrenare a apei şi un separator de apă cu un volum de 1—3 ml.

După principiul reacţiei Knoevenagel decurge şi sinteza pirolului după KNORR, în care reacţionează α-aminocetonele (de preferinţă esteri α-aminocetonici sau α-aminodicetonele) cu combinaţii β-dicarbonilice, de ex.:



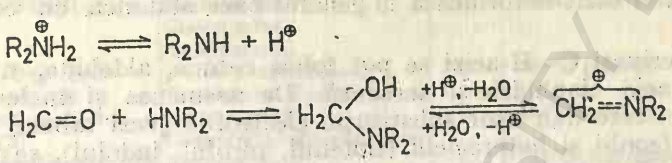
[7.142]

Pe lîngă reacţia Knoevenagel are loc şi condensarea unei grupări cetonice cu una aminică şi închidere de ciclu. Din α-aminocetone respectiv α-aminocetoesteri prin reducere se obţin izonitrozocetonele corespunzătoare (vezi D.8.3.2).

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

7.2.5. Reacţia Mannich

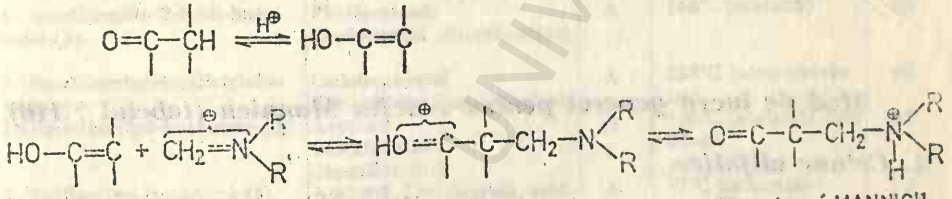
Reacţia Mannich este reacţia unei aldehide (de obicei formaldehida) cu o amină primară sau secundară şi cu o combinaţie C—H-acidă. Reacţia se efectuează de obicei în mediu acid. Întîi reacţionează amina liberă (aflată în echilibru de hidroliză cu sarea de amoniu [7.143a]) cu formaldehida, în modul obişnuit: (vezi [7.14]):



[7.143a]

[7.143b]

Cationul astfel format, cu sarcina pozitivă delocalizată, este o formaldehidă azot-analoagă, care reacţionează în sensul unei reacţii aldolice catalizată acid [7.116] cu enolul componentei C—H-acide:



Sarea bazei MANNICH

[7.144]

Rezultatul reacţiei este deci „aminometilarea" derivatului C—H-acid. A se formula ecuaţia brută a reacţiei! În mediu alcalin reacţionează cationul [7.143b] cu enolatul derivatului C—H-acid.

O bază Mannich se poate obţine în mod normal numai atunci cînd amina folosită este mai nucleofilă decît derivatul C—H-acid. Altfel formaldehida reacţionează preferenţial cu componenta metilenică prin reacţie aldolică. Astfel de exemplu nu se poate obţine o bază Mannich din esterul malonic, formaldehidă şi o dialchilamină.

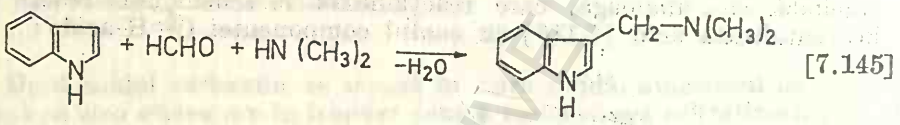
Condiţiile depind considerabil de aciditatea mediului de reacţie, deoarece nucleofilicitatea componentei C—H-acide şi a aminei depind în mod diferit de *p*H. Pentru fiecare reacţie Mannich există un *p*H optim. Condiţiile optime se realizează în cele mai multe cazuri, dacă aminele se folosesc sub formă de clorhidraţi sau săruri ale altor acizi. În cazul combinaţiilor C—H-acide foarte slabe, cum ar fi fenolul sau indolul, se folosesc baze libere, respectiv se lucrează în mediu de acid acetic.

Produşi unitari se formează numai din amine secundare. Amoniacul şi aminele primare pot reacţiona mai departe pînă la înlocuirea tuturor

atomilor de hidrogen disponibili la azot. A se formula reacțiile posibile între acetofenonă, formaldehidă și amoniac !

În cazul în care componenta metilenică conține mai mult decît o grupare metilică respectiv metilenică reactivă (de exemplu acetona, ciclohexanona), aceasta se folosește întotdeauna în exces de circa 4 moli, pentru a evita formarea bazelor bis-Mannich, așa cum este în general cazul la reacțiile catalizate acid de tipul aldolic [7.116]. Gruparea metilenică a cetonelor este mai reactivă decît gruparea metilică (de ex. în butanonă), astfel încît se formează în general baze Mannich cu catenă ramificată.

Ca derivați C—H-acizi se pot folosi cetone, aldehide, nitroderivați alifatici, acid cianhidric și acetilenă. De asemenea și unele combinații aromatice, care dau ușor substituție electrofilă (vezi tabelul 5.2), ca de exemplu fenolii și heterociclii (tiofenul, pirolul, indolul), se pot aminoalchila după o reacție Mannich. Astfel se obține din indol, gramina :



[7.145]

Mod de lucru general pentru reacția Mannich (tabelul 7.146).

A. Cetone alifatice

1,5 moli cetonă, 0,3 moli formaldehidă sub formă de soluție 35% și 0,3 moli clorhidrat de amină se încălzesc 12 ore la reflux. Apoi se evaporă în vid și se purifică clorhidratul prin recristalizare. Pentru obținerea bazei libere se introduce clorhidratul sub agitare și răcire pe gheață, în hidroxid de potasiu concentrat (temperatura să nu depășească +5°C), apoi se separă baza, se usucă pe puțin hidroxid de potasiu solid și se distilă. (În cazul ciclohexanonei, restul aminic din baza Mannich corespunzătoare se elimină ușor și de aceea se recomandă să se izoleze clorhidratul).

B. Cetone alifatic-aromatice mixte

0,3 moli cetonă, 0,5 moli paraformaldehidă fin pulverizată și 0,3 moli clorhidrat de amină se încălzesc cu 50 ml etanol absolut la fierbere. După cca o oră se adaugă 0,5 ml acid clorhidric concentrat și se dizolvă astfel restul de paraformaldehidă. Se filtrează amestecul de reacție fierbinte, se lasă să se răcească și se izolează clorhidratul deja precipitat. Apoi se evaporă soluția mumă la vid, reziduul se reia cu acetonă și se recristalizează produșii bruți reuniți, respectiv se pune baza în libertate, ca în varianta A.

Tabelul 7.146:
Reacția Mannich.

Produs final	Substanță inițială	Varianta	*p.t.* al clorhidratului	Randament %
1-Piperidino-3-fenil-propanonă-(3)	Acetofenonă Clorhidratul piperidinei	B	193°C (alcool/acetonă)	75
1-Dimetilamino-3-fenil-propanonă-(3)	Acetofenonă Clorhidratul dimetilaminei	B	156°C(alcool/acetonă)	85
1-Dimetilamino-3-(*p*-metoxi-fenil)-propanonă-(3)	*p*-Metoxi-acetofenonă Clorhidratul dimetilaminei	B	181°C (alcool)	70
1-Dimetilamino-2-metil-3-fenil-propanonă-(3)	Propiofenonă Clorhidratul dimetilaminei	B	155°C (acetonă)	60
1-Piperidino-5-fenil-penten-(4)-onă-(3)	Benzalacetonă Clorhidratul piperidinei	B	186°C (izopropanol)	75
1-Piperidino-butanonă-(3)	Acetonă Clorhidratul piperidinei	A	167°C (alcool/acetonă), bază liberă, $p.f._{11}$ 101°C	60
1-Morfolino-butanonă-(3)	Acetonă Morfolină	A	149°C (acetonă) bază liberă $p.f._{20}$ 116°C	60
1-Dimetilamino-2-fenil-butanonă-(3)	Fenilacetonă Clorhidratul dimetilaminei	A	156°C (acetonă)	80
2-Dimetilamino-metilciclohexanonă	Ciclohexanonă Clorhidratul dimetilaminei	A	158°C (alcool/acetonă)	90
1-Dimetilamino-butanonă-(3)	Acetonă Clorhidratul dimetilaminei	A	126°C (acetonă) bază liberă, $p.f._{13}$ 51°C	60
1-Dietilamino-butanonă-(3)	Acetonă, Dietilamină, acid clorhidric	A	77°C (acetonă) bază liberă, $p.f._{15}$ 74°C	70
1-Dimetilamino-2-metil-butanonă-(3)	Butanonă, Clorhidratul dimetilaminei	A	bază liberă $p.f._{15}$ 58°C [1])	50

[1]) Clorhidratul este extrem de higroscopic; de aceea se izolează produsul sub formă de bază liberă.

Obținerea graminei [1])

La 0,049 moli indol se adaugă dintr-o dată un amestec răcit cu gheață format din 0,05 moli dimetilamină (soluție apoasă 40—50%), 7 g acid acetic glacial și 0,05 moli formaldehidă (soluție apoasă). La încălzire se formează o soluție clară, care se lasă să stea câteva ore la temperatura camerei. Se alcalinizează cu hidroxid de sodiu diluat, se filtrează baza, se spală cu apă și se usucă în exicator pe hidroxid de potasiu; randament 98% din cel teoretic; *p.t.* 134°C (din acetonă sau hexan).

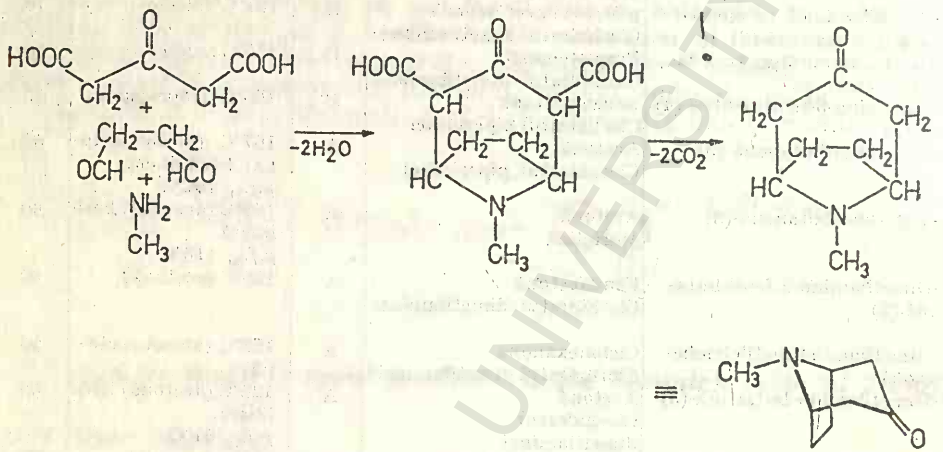
Pseudopelletierina din 2-etoxi-2,3-dihidropiran (care se hidrolizează mai întîi la aldehidă glutarică vezi [7.26]), metilamină și acid acetondicarboxilic: COPE, A. C., DRYDEN, H. L., HOWELL, C. F., „Org. Syntheses", Coll. Vol. IV (1963), 816.

[1]) KUHN, H.; STEIN, O., *Ber. disch. chem. Ges.*, **70** (1937), 567.

1-*Dietilamino-heptina*-(2) din hexină-(1) : JONES, E., MARSZAK, J., BADER, H., *J. Chem. Soc.*, (London), **1947**, 1578.

Reacţia Mannich se foloseşte în primul rînd pentru sinteza β-aminocetonelor-*N*-substituite. Aceste combinaţii au în parte activitate farmacologică, ca de ex. anestezicul Falicaină (clorhidratul *p*-propoxi-β-piperidinopropiofenonei).

De asemenea, la sinteza unor alcaloizi, reacţia Mannich joacă un rol important. Astfel, tropinona, un produs de plecare la prepararea atropinei, se obţine prin reacţie Mannich dublă din succindialdehidă, metilamină şi acid acetondicarboxilic :

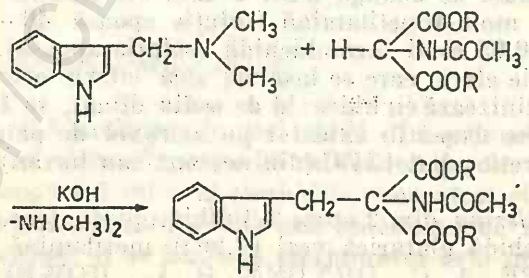


[7.147]

Sinteza se poate efectua în „condiţii fiziologice" (temperatura camerei, soluţie tampon).

Bazele Mannich îşi găsesc de asemenea aplicaţii la prepararea cetonelor α, β-nesaturate (vezi D.3.1.6) şi la alchilarea derivaţilor β-dicarbonilici.

Ca exemplu se dă sinteza esterului scatil-acetamino malonic din gramină şi ester acetamino malonic :



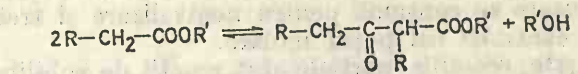
[7.148]

Din esterul scatilacetamino malonic se obţine prin hidroliză şi decarboxilare triptofanul (vezi [7.67]).

7.2.6. Condensarea esterică

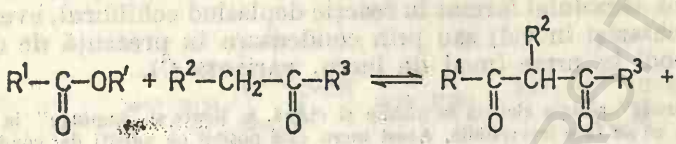
Condensarea esterică este de asemenea o reacţie de tip aldolic. În acest caz se folosesc drept componente carbonilice esteri carboxilici, ce în reacţia cu combinaţii C—H-acide dau derivaţi β-dicarbonilici:

a) cu esteri carboxilici se obţin esteri β-cetocarboxilici:



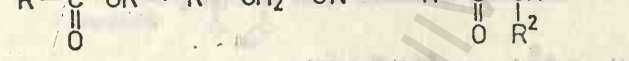
[7.149]

b) cu cetone se obţin β-dicetone:



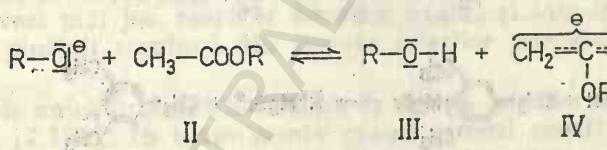
]7.150[

c) cu nitrili se obţin nitrili β-cetocarboxilici:



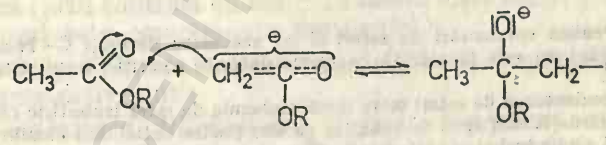
[7.151]

Din cauza reactivităţii relativ reduse a grupării carbonilice din ester (vezi [7.3]) trebuie să se folosească ca agenţi de condensare baze puternice, în general alcoxizi alcalini. Mersul reacţiei corespunde schemei formulate în [7.112] şi [7.114], de exemplu:



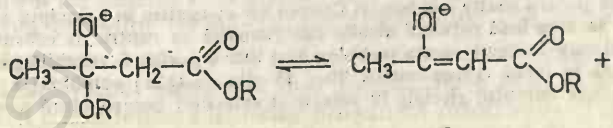
[7.152a]

II III IV



[7.152b]

V



[7.152c]

V VI

Deoarece anionul IV format în prima etapă [7.152a] este o bază foarte puternică, echilibrul este deplasat mult spre stînga. Totuşi, reacţia decurge după [b] şi [c], deoarece ca produs final se formează sistemul VI nesaturat conjugat (un enolat), care posedă o energie relativ mică.

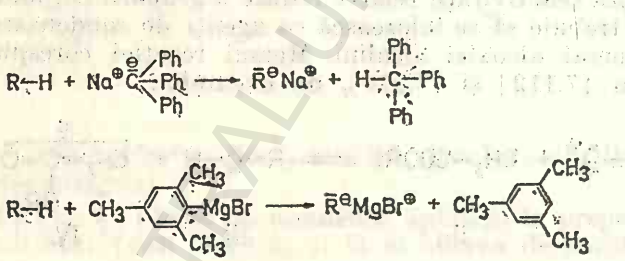
Din acest motiv, condensarea esterică se poate efectua cu succes în prezența alcoxidului ca bază, numai atunci cînd componenta metilenică folosită poate genera un produs final enolizabil, adică dacă posedă cel puțin doi atomi de hidrogen la atomul de carbon din α. Deci esterul acidului izobutiric nu se poate condensa la esterul β-cetonic în condițiile reacției Claisen. [1])

Enolii formați în ultima etapă a reacției sînt acizi mai puternici decît alcoolul (vezi tabelul 7.111). De aceea alcoxidul alcalin folosit ca agent de condensare se consumă pentru neutralizare și trebuie introdus întotdeauna în cantități cel puțin molare.

Deoarece toate reacțiile parțiale sînt reacții de echilibru, se poate mări randamentul dacă nu se lucrează în exces de alcool ca solvent, ci cu alcoxid liber de alcool (vezi modul de lucru, varianta A). Și mai eficace este îndepărtarea alcoolului format în reacție deplasînd echilibrul, eventual prin distilare (chiar și în vid) sau prin condensare în prezență de metal alcalin [2]) și alcool în urme (mod de lucru, varianta C).

În loc să se „tragă" reacția globală în ultima ei etapă, se poate și „împinge" în prima ei etapă, prin aceea că se face ireversibilă. Acest lucru este posibil cu agenți de condensare mai puternici decît alcoxidul alcalin, de ex. cu amidură de sodiu [3]), hidrură de sodiu, trifenilmetilsodiu (tritilsodiu) sau bromură de mesitilmagneziu.

Acești agenți de condensare, care trebuie folosiți de asemenea în cantități echimolare datorită bazicității lor deosebit de mari (vezi valorile de pK_s din tabelul 7.111), transformă practic toată componenta metilenică în anionul ei, de exemplu:



[7.153]

Astfel se pot realiza condensări de esteri și cu asemenea derivați C—H-acizi, la care reacția parțială [7.152c] nu este favorizată energetic datorită apariției unui sistem conjugat nesaturat de tip VI.

A se formula condensarea de esteri între două molecule de ester izobutiric cu tritilsodiu!

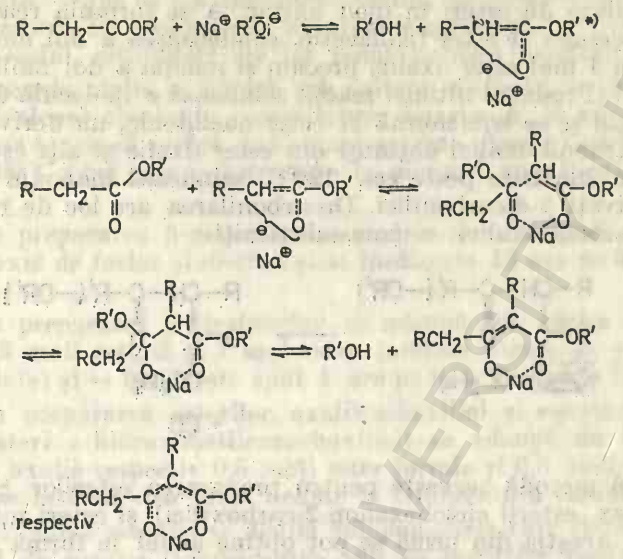
Conform formulării [7.152] ar fi de așteptat ca din partea cationului alcalin ce aparține de anionul de alcoxid nu ar trebui să intervină nici o influență asupra condensării Claisen. Acest lucru nu este însă adevărat, ci alcoxizii alcalini sînt activi în ordinea: Li < Na < K < Rb < < Cs. De aici rezultă pentru multe condensări Claisen un mecanism în principiu identic cu cel formulat la [7.152], la care însă cationul alcalin funcționează ca centru de coordinație a partenerilor de reacție și care în felul acesta trebuie adusi într-o poziție favorabilă pentru reacție. Mai întîi se formează în locul carbanionului liber IV din [7.152a] combinația sa cu metal alcalin, care nu conduce curentul electric în soluție și este deci homeopolară sau ca pereche

[1]) Condensările de esteri, care se efectuează cu alcoxid de sodiu (potasiu), se denumesc condensări Claisen.

[2]) În prezența sodiului metalic nu se obțin întotdeauna rezultate bune, deoarece pot apărea reacții secundare în proporție mai mare (procese de reducere cu formare de α-dicetone și α-cetoalcooli (aciloine, vezi D.7.1.8.2).

[3]) Ca reacție secundară este posibilă formarea amidelor.

de ioni. La cationul metalic se mai coordonează și gruparea carbonilică a componentei carbonilice, a cărei polarizare este astfel amplificată. Celelalte transferuri electronice au loc într-un complex ciclic:



[7.154]

respectiv

Condensarea de esteri între două molecule ale aceluiași ester constituie o metodă importantă pentru obținerea esterilor β-cetonici [1]). Condensarea a doi esteri diferiți prezintă un interes redus din punct de vedere preparativ, deoarece în general se formează un amestec de produși finali diferiți (vezi mai jos, reacțiile esterilor oxalici și formici). A se formula produșii posibili rezultați din reacția esterilor propionici cu etilesterul acetic!

O cale unică urmează în schimb în reacția esterilor cu cetone [7.150] și nitrili [7.151]. În toate aceste cazuri esterul constituie componenta carbonilică (prin contrast cu reacția Claisen între esteri și aldehide [7.136]) unde esterul este componenta metilenică).

Cazuri speciale ale condensării de esteri, importante din punct de vedere preparativ sînt:

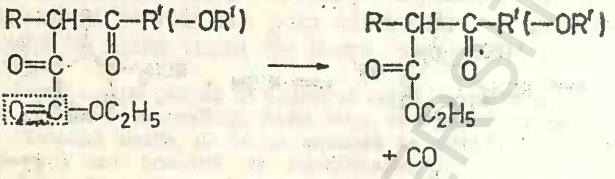
a) *Condensarea Dieckmann*: Aceasta reprezintă condensarea intramoleculară a esterilor dicarboxilici din care rezultă cetoesteri ciclici. A se formula ciclizările Dieckmann din tabelul 7.157 (varianta C), precum și obținerea esterilor ciclohexanon-2-carboxilic din ester pimelic.

Randamente maxime se obțin la ciclurile de cinci sau șase atomi. Esterii dicarboxilici superiori dau randamente mici. Cu esterul succinic are loc întîi o condensare de ester obișnuită intermoleculară, iar în treapta a doua se formează esterul ciclohexan-1,4-dion-2,5-dicarboxilic prin condensare intramoleculară (formulare!)

*) Corespunde la [7.152a]. Această formulare ține seama de faptul că condensarea de esteri nu decurge prin ioni liberi (solvatați).

[1]) O altă metodă este scindarea de esteri descrisă în D.7.2.8 a esterilor α-acil-β-cetonici.

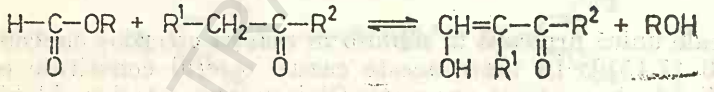
b) *Condensări de esteri cu ester oxalic și formic*:
Acești esteri nu posedă grupare α-metilenică, dar în schimb au o activitate carbonilică ridicată (de ce?). Din acest motiv reacționează și în condensările mixte de esteri în mod unitar. A se formula reacția esterului oxalic cu acetonă și ester fenilacetic, condensarea a doi moli de cianură de benzil cu 1 mol ester oxalic, precum și reacția a doi moli ester oxalic cu acetonă! (Produsul ultimei reacții scindează o moleculă de apă în prezență de acid și se transformă în ester chelidonic, un derivat γ-pironic). Esterii β-carbonil-oxalici obținuți din ester oxalic și alți esteri respectiv cetone, prin încălzire peste cca 120°C, scindează monoxid de carbon și trec în derivați β-dicarbonilici. Decarbonilarea are loc de regulă ușor la esterii β-carboniloxalici α-monosubstituiți.



[7.155]

Această metodă servește pentru prepararea esterilor β-cetonici aliciclici (de ex. esterii ciclohexanon-2-carboxilici) și esteri malonici monosubstituiți. Aceștia din urmă se pot obține astfel în formă pură, ceea ce la alchilarea directă a esterilor malonici nu este cazul sau este foarte rar, vezi D.7.2.9.2. Esterul fenilmalonic nu se poate obține deloc prin fenilarea esterului malonic.

Esteraldehidele respectiv cetoaldehidele formate prin condensarea esterilor formici cu esteri carboxilici sau cetone sînt în proporție însemnată enolizate și există deci sub formă de derivați α-hidroximetilenici, de exemplu:



[7.156]

α-Hidroximetilencetonele care nu sînt substituite în poziția α ($R^1 = H$) trimerizează foarte ușor trecînd în derivați benzenici (esterul formilacetic trecînd în esterul acidului benzen-1, 3, 5-tricarboxilic). De aceea acestea se obțin numai sub forma sărurilor lor de sodiu.
Esterii acidului carbonic reacționează cu cetone dînd esteri β-cetonici și cu nitrili dînd esteri cianacetici (A se formula reacția esterului fenilacetic cu dietilcarbonat!).

Mod de lucru general pentru condensarea de esteri și sinteza esterilor glicidici după Darzens (tabelul 7.157).

Atenție! la manipularea sodiului (vezi și anexa de reactivi).

A. Reacția cu alcoxid liber de alcool.

Într-un balon de 500 ml cu 3 gîturi prevăzut cu refrigerent de reflux și tub de clorură de calciu, pîlnie de picurare și agitator Hershberg (vezi fig. A.5e) se introduc 0,5 moli sodiu tăiat în bucăți mari, curățate de crustă,

se acoperă cu 250 ml toluen anhidru și se încălzește fără agitare, pe baie, pînă la fierbere ușoară. Apoi se agită puternic antrenînd agitatorul la turația maximă (pînă cînd sodiul se divizează fin (suspensie alb-gri), încălzind slab mai departe. După ce s-a suspendat sodiul, se oprește agitarea și se lasă să se răcească. În nici un caz nu trebuie agitat pînă nu se solidifică particulele de sodiu, altminteri are loc reaglomerarea acestora.

Peste suspensia răcită se picură sub agitare eficientă, eventual și sub răcire, 0,5 ml alcool absolut [1]), temperatura interioară să nu depășească 85°C ca să nu se topească sodiul și să se aglomereze. Apoi se mai încălzește o oră la cca 100°C după care se introduce în picături amestecul partenerilor de reacție:

a) Pentru prepararea β-cetoesterilor se folosesc 1,5 moli din esterul uscat pe pentoxid de fosfor și distilat și se încălzește 15 ore pe baia de apă la fierbere.

b) Pentru prepararea β-dicetonelor se adaugă sub răcire cu apă un amestec de 0,5 moli cetonă și 1 mol ester (ambele uscate pe pentoxid de fosfor și diotilate) și se încălzește apoi 4 ore pe baia de apă la fierbere.

c) Pentru prepararea esterilor oxalilcarboxilici și esterilor α-formilcarboxilici (esteri α-hidroximetilencarboxilici) se adaugă un amestec de 0,5 moli ester oxalic respectiv 0,5 moli ester formic și 0,5 moli din esterul carboxilic și se lasă să stea peste noapte la temperatura camerei.

După terminarea reacției se distilă componentele care fierb sub 100°C din amestecul de reacție (temperatura băii de încălzire pînă la 120°C), iar reziduul răcit se adaugă la un amestec de 0,6 moli acid acetic glacial și gheață (acid acetic cca 33%). Se separă faza organică, soluția apoasă se extrage de mai multe ori cu eter, extractele unite se spală cu apă și se usucă pe sulfat de sodiu. Reziduul de distilare a solventului se mai distilă la rîndul său sau se recristalizează.

B. Reacția cu hidrură de sodiu

Într-un balon de 1 litru cu 3 gîturi prevăzut cu agitator, pîlnie picurătoare și refrigerent de reflux cu tub de evacuare a gazului, la o suspensie de 0,5 moli hidrură de sodiu în ciclohexan [2]) se adaugă în picături și sub agitare un amestec de parteneri de reacție în cantitățile date la punctul A. Se încălzește apoi 3 ore la reflux [3]), se lasă să se răcească și se prelucrează mai departe ca la punctul A.

C. Ciclizări Dieckmann cu pulbere de sodiu

Se prepară o suspensie de sodiu ca la punctul A din 0,5 moli sodiu în 500 ml toluen. La amestecul încă fierbinte, agitat puternic, se picură 0,5 moli din esterul dicarboxilic absolut, corespunzător, în care a fost dizolvat 1 ml al-

[1]) Se folosește același alcool cu cel din ester. Alcoolul absolut comercial se anhidrizează, vezi anexa de reactivi.

[2]) vezi anexa de reactivi.

[3]) Nu pe baia de apă, ci cel mai bine folosind un bec de infraroșu.

Tabelul 7.157

Condensarea esterică; reacția Darzens

Produs final	Substanță inițială	Varianta	Constante fizice	Randament %
Ester acetilacetic	Ester etilic al acidului acetic	A, B	$p.f._{12}$ 71°C n_D^{20} 1,4198	75
Ester *n*-propilic al acidului acetilacetic	Ester *n*-propilic al acidului acetic	A, B	$p.f._{11}$ 78°C n_D^{20} 1,4240	75
Ester *i*-propilic al acidului acetilacetic	Ester *i*-propilic al acidului acetic	B	$p.f._{11}$ 69°C n_D^{25} 1,4153	50
Ester etilic al acidului α-propionil-propionic	Ester etilic al acidului propionic	B	$p.f._{12}$ 89°C n_D^{20} 1,4228	50
Ester etilic al acidului α-*n*-butiril-butiric	Ester etilic al acidului butiric	B	$p.f._{12}$ 104°C n_D^{20} 1,4271	55
Ester etilic al acidului α-izo-butiril-izobutiric	Ester etilic al acidului izobutiric	B[1])	$p.f._{12}$ 96°C n_D^{20} 1,4212	25
Ester etilic al acidului α, γ-difenil-acetilacetic	Ester etilic al acidului fenilacetic	A, B	*p.t.* 77°C (alcool)	70
Ester etilic al acidului 3-metil-3-carbetoxi-piruvic	Ester etilic al acidului propionic Ester dietilic al acidului oxalic	A, B	$p.f._{10}$ 115°C n_D^{20} 1,4303	50, 75
Ester etilic al acidului 3-carbexi-3-fenil-piruvic	Ester etilic al acidului fenilacetic Ester dietilic al acidului oxalic	A, D	Nedistilabil (decarbonilare); după distilarea solventului se izolează sub formă de produs brut.	85
Dibenzoilmetan	Acetofenonă Ester etilic al acidului benzoic	A, B	*p.t.* 78°C (metanol) $p.f._{18}$ 220°C	50, 80
Acetilacetonă	Acetonă Ester etilic al acidului acetic	A, B	*p.f.* 136°C n_D^{25} 1,4465	55
Benzoilacetonă	Acetofenonă Ester etilic al acidului acetic	A, B	$p.f._{10}$ 129°C *p.t.* 61°C	50, 65
2-Hidroxi-metilenciclohexanonă	Ciclohexanonă Ester etilic sau metilic al acidului formic	A, B[2])	$p.f._{12}$ 84°C n_D^{20} 1,5124	55
Ester etilic al acidului ciclopentanon-2-carboxilic	Ester dietilic al acidului adipic	C	$p.f._{13}$ 103°C n_D^{20} 1,4519	75
1-Metil-3-carbetoxi-piperidonă-(4)	Metilamino-bis-(ester etilic al acidului β-propionic)	C[3])	$p.f._{4}$ 115°C n_D^{20} 1,4802 Clorhidrat *p.t.*128°C	70
Ester etilic al acidului 3-acetil-piruvic	Acetonă Ester dietilic al acidului oxalic	D	$p.f._{12}$ 102°C n_D^{20} 1,4748	70

[1]) se încălzește 5 ore

[2]) Se încălzește cu hidrură de sodiu numai 1,5 ore în baia de glicol la 40°C.

[3]) Timp de reacție 30 min.; pentru prelucrare se alcalinizează faza apoasă cu carbonat de potasiu, se extrage de două ori cu eter, se usucă pe sulfat de sodiu și se introduce acid clorhidric.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabelul 7.157 (continuare)

Produs final	Substanța inițială	Varianta	Constante fizice	Randament %
Ester dietilic al diacidului 2,4,6-trioxo-heptanic-(1,7)	Acetonă Ester dietilic al acidului oxalic	D[4])	*p.t.* 103°C (ligroină) (amestec de mono- și dienoli)	80
Ester etilic al acidului 2-(oxo-ciclohexil) glioxilic	Ciclohexanonă Ester dietilic al acidului oxalic	D	$p.f._2$ 118°C	80
Ester etilic al acidului 3-cian-3-fenil-piruvic	Cianură de benzil Ester dietilic al acidului oxalic	D	*p.t.* 126°C (alcool 60%)	80
2-Acetil-2-fenil-acetonitril	Cianură de benzil Ester etilic al acidului acetic	D[5])	*p.t.* 90°C (apă/alcool)	65
Ester metilic al acidului 3-fenil-glicidic	Benzaldehidă Ester etilic al acidului cloracetic	D[6])	$p.f._5$ 130°C	90
Ester metilic al acidului 3-(p-metoxi-fenil) glicidic	Aldehidă anisică Ester metilic al acidului cloracetic	D[6])	$p.f._{0,7}$ 145°C *p.t.* 62°C	90
Ester metilic al acidului 3-fenil-3-metil-glicidic	Acetofenonă Ester etilic al acidului cloracetic	D[6])	$p.f._{11}$ 142°C n_D^{20} 1,513	70

[4]) Întîi se tratează numai 0,15 moli cetonă și 0,3 moli ester cu jumătatea din soluția de alcoxid; se încălzește 30 min. la reflux, apoi se adaugă și cealaltă jumătate de soluție de alcoxid. Înainte de prelucrare se distilă alcoolul la o temperatură a băii de 110°C.

[5]) 2 ore pe baia de apă fierbinte; dacă produsul de reacție nu se întărește după distilarea solventului, se încălzește la vidul trompei de apă la 130°C. Apoi se poate sublima la 10^{-4} torr și 100°C.

[6]) Se lucrează cu metoxid de sodiu în *metanol*, cînd se formează produsul transesterificat. Esterii metilici sînt foarte ușor de prelucrat (de saponificat).

cool absolut. După ce trece prima reacție puternică, se mai încălzește încă 6 ore la reflux, iar apoi după răcire se toarnă cu atenție peste un amestec de 200 g gheață și 0,5 moli HCl concentrat. Se separă apoi faza organică, se extrage încă de două ori soluția apoasă cu eter sau benzen, extractele reunite se spală de mai multe ori cu puțină apă, se usucă pe sulfat de sodiu și se distilă solventul. Reziduul se distilă.

D. Reacția în alcoxid alcoolic

Într-un balon de 500 ml cu 3 gîturi prevăzut cu refrigerent de reflux cu tub de clorură de calciu, pîlnie picurătoare și agitator se prepară din 0,3 moli sodiu și 300 ml alcool absolut[1]) o soluție de alcoxid (vezi anexa de reactivi). După dizolvarea completă a sodiului se introduce, în picături, un amestec din cîte 0,3 moli al materiilor prime uscate, sub agitare și răcire cu apă și gheață.

[3]) Alcoolul absolut comercial se usucă, vezi anexa de reactivi.

Pentru prepararea esterilor glicidici se adaugă un amestec de 0,2 moli componentă carbonilică și 0,3 moli ester cloracetic (din care o parte se consumă pentru formarea esterului alcoxiacetic); se lucrează la —10°C.

Se lasă să stea peste noapte la temperatura camerei, se neutralizează cu cantitatea echimolară de acid acetic glacial și se toarnă apoi în 1 litru apă cu gheață. Se extrage de mai multe ori cu eter, respectiv se filtrează. Extractul eteric se spală cu apă și se usucă pe sulfat de sodiu. După distilarea solventului, se purifică reziduul prin distilare sau recristalizare.

Etilesterul acidului izovalerilacetic din izobutilmetilcetonă și dietilcarbonat și *etilesterul acidului benzoilacetic*, din acetofenonă și dietilcarbonat: BRÄNDSTRÖM, A., *Acta chem. scand.*, 4 (1950), 1315.

Etilesterul α-cianfenilacetic din cianură de benzil și dietilcarbonat: WALLINGFORD, V. H., JONES, D. M., HOMEYER, A. H., *J. Amer. Chem. Soc.*, 64 (1942), 576.

Mod de lucru general pentru decarbonilarea esterilor carboniloxalici (tabelul 7.158).

Într-o aparatură de distilare în vid se tratează esterul oxalic corespunzător (se poate folosi și produsul brut) cu cantități minime de pulbere de fier și de acid boric și se încălzește încet, la un vid de 40—50 torr[1]), pe o baie de încălzire, pînă la începerea reacției (temperatura băii de 140—170°C). Degajarea de oxid de carbon se recunoaște prin creșterea presiunii. În același timp distilă și o parte a esterului decarbonilat. După ce încetează degajarea de gaz, se mărește încet temperatura băii la maximum 180°C, cînd distilă restul produsului, eventual se reduce și presiunea. Produsul brut se mai distilă încă o dată în vid.

Tabelul 7.158

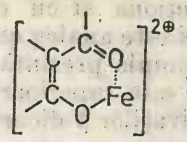
Decarbonilarea esterilor carboniloxalici

Produs final	Substanța inițială	Constante fizice	Randament %
Esterul etilic al acidului ciclohexanon-2-carboxilic	Esterul etilic al acidului 2-(oxociclohexil) glioxalic	$p.f._{12}$ 107°C n_D^{20} 1,4794	80
Esterul dietilic al acidului fenilmalonic	Esterul etilic al acidului 3-fenil-3-carbetoxi-piruvic	$p.f._{10}$ 151°C n_D^{20} 1,4977	67
Esterul dietilic al acidului metilmalonic	Esterul etilic al acidului 3-metil-3-carbetoxi piruvic	$p.f._{12}$ 83°C n_D^{20} 1,4126	95

În timp ce aldehidele și cetonele simple există practic complet sub forma lor cetonică (acetona de ex. pînă la 99,9998%), β-cetoesterii și β-dicetonele sînt mai mult sau mai puțin enolizați. Esterul acetilacetic

[1]) Presiunea și temperatura sînt astfel fixate, încît decarbonilarea să aibă loc la o temperatură cît mai mică, fără ca să fie antrenat și produsul de plecare.

conține la temperatura camerei, de exemplu 7,5% formă enolică, iar acetilacetona 80%. Enolul unui derivat β-dicarbonilic dă cu clorură de Fe(III), săruri colorate, care există sub formă de complecși chelatici:



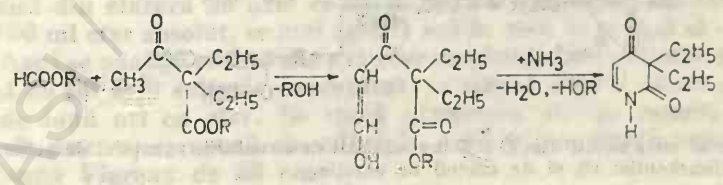
[7.159]

Formarea complecșilor de fier poate fi folosită ca reacție de identificare pentru derivații β-dicarbonilici (vezi E.1.2.5.2). Reacția are loc imediat chiar la combinațiile care au 1—2% conținut de enol. Deoarece esterul malonic și derivații săi nu sînt enolizați în măsură semnificativă, nu dau reacția cu clorură ferică. Culoarea pură a complexului chelatic de fier se poate observa numai în soluție alcoolică. În soluție apoasă se pot forma și săruri simple colorate. Astfel, fenolii care nu posedă grupări chelatizante, dau cu clorură de fier (III) doar în soluție apoasă o colorație, care se bazează pe formarea de săruri bazice.

Dintre metodele preparative foarte importante pentru formarea de legături C—C, care au fost tratate în capitolul acesta, condensarea de esteri ocupă o poziție specială, deoarece derivații β-dicarbonilici formați și analogii lor sînt substanțe cu 3 grupări funcționale, care pot fi transformate într-o serie de alți derivați: prin transformarea grupării cetonice (reducere, vezi D.7.1.8.1.) formare de enamină, vezi [7.11c]), cît și prin reacții la gruparea metilenică (adiție Michael, vezi D.7.4.3.; acilare, vezi D.7.2.7.; alchilare, halogenare, vezi D.7.2.9) și la gruparea carboxilică (saponificare, scindare cetonică, vezi [7.63], formare de amidă, vezi D.7.1.5.2).

Derivații β-dicarbonilici servesc deseori ca produși de plecare la sinteza combinațiilor heterociclice.

Importanță tehnică prezintă mai ales esterul acetilacetic, din care se obțin produse (de ex. pirazolone) importante pentru sinteza coloranților azoici (vezi tabelul 8.34) și a medicamentelor. Prin condensarea esterică a esterului dietilacetilacetic cu esterul formic și reacția derivatului hidroximetilenic format cu amoniac se obține un medicament folosit ca somnifer: piritildionă, Persedonă:



[7.160]

Esterul fenilmalonic prezintă importanță în sinteza barbituraților (fenobarbital, vezi D.7.1.5.2).

Reacții de tipul condensării esterice au loc și în organismul animal. A se informa din manuale despre metabolismul grăsimilor (ciclul acizilor grași, ciclul acidului citric!).

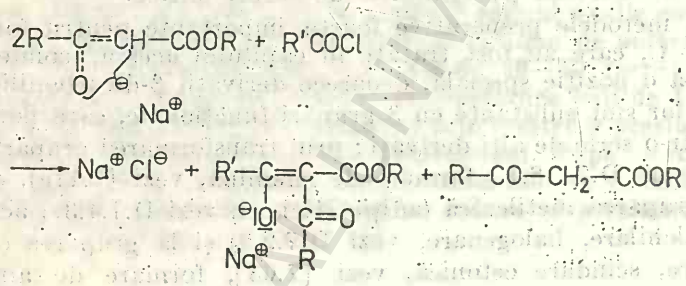
7.2.7. Reacţia clorurilor şi anhidridelor de acizi cu combinaţii C—H-acide (acilarea combinaţiilor C—H-acide)

La fel ca esterii carboxilici, clorurile şi anhidridele de acizi în prezenţa agenţilor bazici pot reacţiona şi cu combinaţii C—H-acide prin condensare. Mecanismul reacţiei este analog cu cel al condensării de esteri. Reacţia cu esteri sau cetone simple prezintă o importanţă mai redusă, deoarece condensarea de esteri este superioară din punct de vedere preparativ în vederea obţinerii derivaţilor β-dicarbonilici (vezi însă D.7.1.5.5).

Acilarea derivaţilor β-dicarbonilici

Acilarea derivaţilor β-dicarbonilici este o reacţie importantă din punct de vedere preparativ, reacţie în care reacţionează de cele mai multe ori enolaţii metalici corespunzători cu cloruri de acizi.

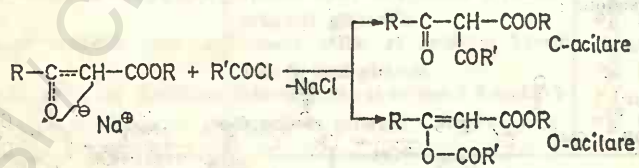
Rezultă o combinaţie β-tricarbonilică, care este mai acidă decît combinaţia dicarbonilică folosită (de ce?) şi extrage din enolatul acesteia din urmă cationul:



[7.161]

Din acest motiv trebuie folosiţi doi echivalenţi din baza auxiliară (de obicei alcoxid de sodiu sau magneziu [1]). A se formula reacţia clorurii de propionil cu ester acetilacetic respectiv cu ester malonic!

În anumite condiţii se observă pe lîngă C-acilare şi o substituţie la *oxigenul enolic* (O-acilare):



[7.162]

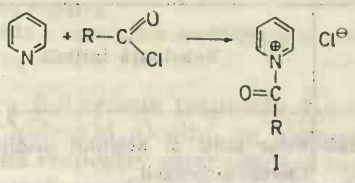
Raportul între substituţia O şi C depinde atît de structurile agentului de acilare şi a derivatului β-dicarbonilic cît şi de mediul de reacţie.

---

[1]) Descori se foloseşte alcoxidul de magneziu, deoarece derivaţii de magneziu ai combinaţiilor β-dicarbonilici sînt mai solubili decît derivaţii sodaţi.

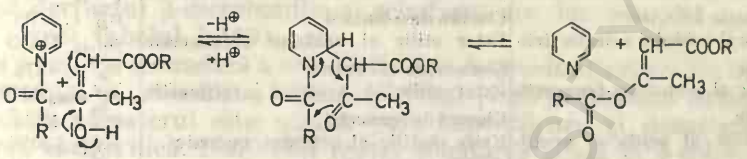
BCU IASI CENTRALA UNIVERSITY LIBRARY

De asemenea, acilarea derivaților dicarbonilici liberi în piridină conduce la produși O-acilați, de exemplu :



[7.163]

I



[7.164]

II III

Adiția esterului acetilacetic la sarea de acilpiridiniu I corespunde reacției Mannich respectiv unei adiții aldolice catalizată acid la gruparea carbonilică azot-analogă —N=C<. Prin prima treaptă a reacției se stabilește orientarea reacției spre O-acilare. A se formula ecuația brută a reacției !

O reacție secundară posibilă la folosirea alcoolului ca solvent este alcooliza clorurii de acil, aceasta însă poate fi evitată dacă se lucrează la temperaturi în jur de 0°C. Acilarea cu cloruri de acizi greu saponificabile poate fi efectuată chiar și în hidroxid de sodiu apos.

Mod de lucru general pentru acilarea derivaților β-dicarbonilici (tabelul 7.165).

Într-un balon cu 3 gîturi de 2 l prevăzut cu agitator (cel mai bine ca acela din fig. A.5e), refrigerent foarte eficace cu tub de clorură de calciu și pîlnie de picurare se introduce 1 mol de magneziu (șpan) care se acoperă cu 50 ml etanol absolut și se adaugă 5 ml tetraclorură de carbon anhidră, care inițiază formarea etoxidului de magneziu. După ce s-a pornit bine reacția, se picură un amestec din 1 mol derivat β-dicarbonilic, 100 ml etanol absolut și 400 ml eter absolut, sub agitare puternică, astfel încît amestecul să fiarbă intens. După cîteva ore s-a dizolvat practic tot magneziul și s-a format combinația incoloră de magneziu. Sub răcire eficace cu apă cu gheață se picură apoi 1 mol din clorura de acid corespunzătoare, proaspăt distilată, dizolvată în 100 ml eter absolut, se mai agită 1 oră la rece și se lasă să stea peste noapte. Apoi se adaugă răcind din exterior cu gheață, un amestec de 400 ml gheață și 25 ml acid sulfuric concentrat, se separă stratul eteric și se mai extrage de două ori cu eter. Se spală extractele eterice reunite cu apă, aproape de neutru, se usucă cu sulfat de sodiu și se fracționează la vid pe o coloană Vigreux de 20 cm.

Derivații C-aciclici ai esterului acetilacetic sînt produși de plecare pentru sinteza unor β-cetoesteri superiori prin scindare esterică (vezi D.7.2.8). În acest caz este necesar să se purifice esterii acetilacetici.

Tabelul 7.165

Acilarea derivaților β-dicarbonilici

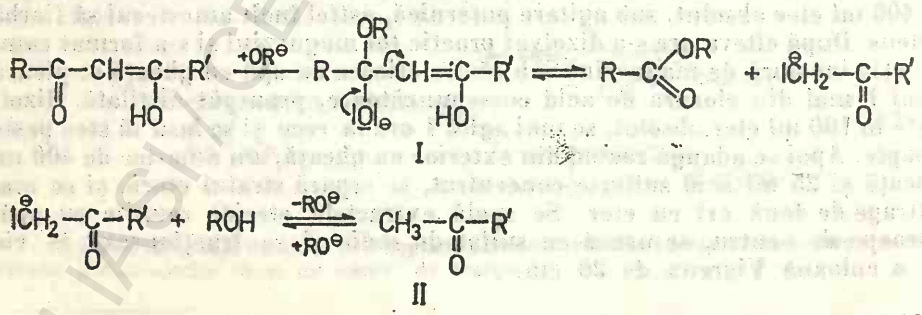
Produs final	Substanță inițială	Constante fizice	Randament %
Ester etilic al acidului α-benzoil-acetilacetic	Ester etilic al acidului acetilacetic Clorură de benzoil	$p.f._{12}$ 175°C n_D^{28} 1,5390	75
Ester etilic al acidului α-*n*-butiril-acetilacetic	Ester etilic al acidului acetilacetic Clorură de *n*-butiril	$p.f._{16}$ 112°C n_D^{20} 1,4703	75
Ester etilic al acidului α-izobutiril-acetilacetic	Ester etilic al acidului acetilacetic Clorură de izobutiril	$p.f._{15}$ 114°C n_D^{20} 1,4678	50
Ester etilic al acidului α-fenacetil-acetilacetic	Ester etilic al acidului acetilacetic Clorură de fenacetil	$p.f._{0,005}$ 116°C n_D^{20} 1,5334	85
Ester dietilic al acidului acetil-malonic	Ester dietilic al acidului malonic Clorură de acetil	$p.f._{11}$ 120°C n_D^{20} 1,4374	90
Ester dietilic al acidului benzoil-malonic	Ester dietilic al acidului malonic Clorură de benzoil	$p.f._{0,8}$ 148°C n_D^{20} 1,5066	80
Ester dietilic al acidului fenacetil-malonic	Ester dietilic al acidului malonic Clorură de fenacetil	$p.f._{0,01}$ 120°C	90

Etilesterul acidului dibenzoilacetic din esterul benzoilacetic și clorură de benzoil în prezența dimetilanilinei: WRIGHT, P. E., McEWEN, W.E.; *J. Amer. Chem. Soc.*, **76** (1954), 4540—4542.

Etilesterul acidului benzoilacetic din ester acetilacetic și clorură de benzoil în soluție apoasă (acilare urmată de o scindare esterică): STRALEY, J. M., ADAMS, A. C., „Org. Syntheses", Coll. Vol. IV (1963), 415.

7.2.8. Scindarea esterică și scindarea acidă a derivaților β-dicarbonilici

Deoarece toate reacțiile parțiale ale condensării Claisen [7.152] respectiv [7.154] sînt reacții de echilibru, β-cetoesterii și β-dicetonele pot fi scindați cu o soluție alcoolică de alcoxid („*scindare esterică*"), de ex.:



I

II

[7.166]

Produsul intermediar I corespunde combinației V din [7.152].

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Așa cum rezultă din [7.166] și cum s-a dovedit și experimental, alcoxidul reacționează cu gruparea cetonică *neenolizată*. Esterii β-cetonici, care cu alcoxid se transformă practic total în enolat, se pot scinda mult mai dificil, decît β-dicetonele, care posedă și sub formă de enolat încă o grupare ceto-carbonilică reactivă.

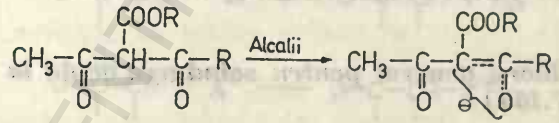
Dacă în β-dicetonă există o orientare a enolizării, prin scindare se formează produși unitari.

Dacă în reacția cu β-dicetone respectiv β-cetoesteri, în locul alcoxidului se folosește un hidroxid alcalin, se formează conform [7.166] un anion de acid și o cetonă respectiv ester (care se saponifică imediat). Deoarece anionii de acizi nu mai posedă reactivitate carbonilică, nu se mai poate reforma derivatul β-dicarbonilic și scindarea are loc complet („scindare acidă", vezi tabelul 7.169).

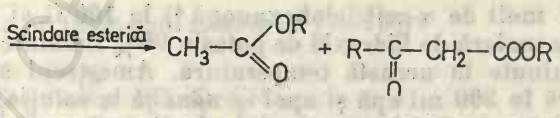
Ca o reacție secundară a scindării acide la β-cetoesteri are loc în măsură considerabilă și „scindarea cetonică" (vezi [7.63]). Aceasta datorită faptului că β-cetoesterul este atacat prin saponificare și decarboxilare la gruparea carboxilică. Din acest motiv scindarea acidă la β-cetoesteri prezintă un interes preparativ redus. Acizii corespunzători se obțin de obicei prin intermediul esterilor malonici substituiți (vezi [7.64]).

Scindarea derivaților β-dicarbonilici sub acțiunea agenților alcalini este favorizată considerabil la trecerea de la derivatul α-nesubstituit la cel α-monosubstituit și mai mult la cel α, α-disubstituit. Deoarece derivații dicarbonilici α, α-disubstituiți nu mai pot enoliza, nu se mai consumă alcalii pentru această reacție concurentă și scindarea de esteri are loc deja cu cantități catalitice de alcalii. Aceasta apare ca o reacție secundară la dialchilarea β-cetoesterilor, a β-dicetonelor și a esterilor malonici (vezi D.7.2.9.2).

În esterii α-acil-β-cetonici care se formează prin acilarea esterilor β-cetonici există concomitent o β-dicetonă și un β-cetoester. După cele spuse mai sus este evident că scindarea de acid sau de ester are loc întotdeauna la structura β-dicetonică. Cu alcool/alcoxid (sau hidroxid de potasiu) se formează un β-cetoester, care la rece nu se mai transformă mai departe și poate fi interceptat (scindare esterică după HUNSDIECKER):



[7.167]



Conform [7.166] se regăsește în cetonă (β-cetoester) întotdeauna acea grupare cetonică care a fost enolizată și din acest motiv se obține dintr-un α-acil-β-cetoester întotdeauna acel β-cetoester (din cei doi posibili,) care prezintă o tendință mai accentuată de enolizare. Acesta este în general cel cu gruparea acil mai mare. α-Acilarea esterilor acetilacetici cu scindare Hunsdiecker ulterioară constituie deci o posibilitate importantă pentru sinteza β-cetoesterilor superiori din esteri acetil-acetici, cum ar fi de exemplu sinteza esterului benzoilacetic.

Pentru ca β-cetoesterul format să nu fie de asemenea scindat la rece de către hidroxidul de potasiu în soluția alcoolică, nu se efectuează scindarea Hunsdiecker în soluție de alcoxid.

Mod de lucru general pentru scindarea esterică a esterilor acilacetilacetici (reacția Hunsdiecker) (tabelul 7.168).

1 mol ester acilacetilacetic [1]) se tratează cu 1,05 moli hidroxid de potasiu în 500 ml etanol sau metanol [2]) și se lasă să stea peste noapte. Se toarnă apoi peste 3 l gheață și 27 ml acid sulfuric concentrat și se extrage de patru ori cu cîte 200 ml eter . Extractele reunite se spală cu apă pînă la neutru. Apoi se usucă pe sulfat de magneziu și se evaporă solventul în vid. Reziduul se distilă pe o coloană Vigreux de 25 cm, la vid.

Tabelul 7.168

Scindarea esterică a esterilor acidului acilacetilacetic

Produs final	Substanță inițială	Constante fizice	Randament %
Esterul etilic al acidului benzoilacetic	Esterul etilic al acidului α-benzoil-acetilacetic	$p.f._4$ 137°C n_D^{20} 1,5254	75
Esterul metilic al acidului benzoilacetic	Esterul etilic al acidului α-benzoil-acetilacetic	$p.f._{2,5}$ 122°C n_D^{25} 1,5372	75
Esterul metilic al acidului 4-fenilacetilacetic	Esterul etilic al acidului α-fenacetilacetilacetic	$p.f._3$ 125°C n_D^{20} 1,5158	70
Esterul etilic al acidului 4-fenilacetilacetic	Esterul etilic al acidului α-fenacetilacetilacetic	$p.f._{0,6}$ 120°C n_D^{25} 1,5011	70
Esterul etilic al acidului *n*-butirilacetic	Esterul etilic al acidului α-butirilacetilacetic	$p.f._{15}$ 94°C $p.f._{16}$ 85°C	70
Esterul etilic al acidului izobutirilacetic	Esterul etilic al acidului α-izobutirilacetilacetic	n_D^{25} 1,4245	40

Scindarea acidă la α-acilcicloalcanone prezintă interes preparativ pentru lungirea catenei la acizi carboxilici, deoarece acizii grași formați se pot reduce ușor după Kijner-Wolff (vezi D.7.1.8.3). A se formula cîteva exemple date în tabelul 7.169 !

Mod de lucru general pentru scindarea acidă la α-acilcetone [3]) (tabelul 7.169)

Se tratează 0,1 moli de α-acilciclohexanonă [4]) la 100°C și sub agitare cu cantitatea triplu molară de hidroxid de potasiu 60% fierbinte și se mai menține încă 15 minute la această temperatură. Amestecul solidificat după răcire se dizolvă în 300 ml apă și apoi se adaugă la soluție acid clorhidric concentrat în picături, pînă la reacție slab alcalină. Se extrage apoi cu eter, faza apoasă se acidulează puternic cu acid clorhidric și se extrage cu cloroform. După îndepărtarea solventului se distilă la vid înaintat.

---

[1]) Prepararea, vezi tabelul 7.165 ; se poate folosi și produsul brut nedistilat.

[2]) Dacă se folosește etanol se obține esterul etilic, în metanol se obține esterul metilic prin transesterificare.

[3]) După HÜNIG, S. ș.a. ; *Chem. Ber.* **91** (1958), 129.
idem ; **93** (1960), 913.

[4]) Se poate folosi și produsul nepurificat.

Pentru scindarea α-acilciclopentanonelor [1]) este de preferat fierberea timp de 3 ore în 100 ml hidroxid de sodiu 5% și se prelucrează mai departe ca mai sus.

Tabelul 7.169

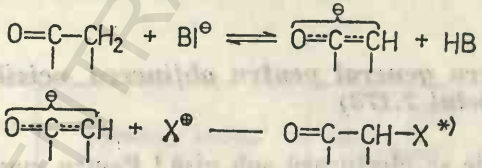
Scindarea acidă a α-acilcetonelor

Produs final	Substanța inițială	Constante fizice	Randament %
Acid 6-ceto-oenantic	Acetilciclopentanonă	$p.f._1$ 123°C *p.t.* 35°C	55
Acid 7-ceto-caprilic	Acetilciclohexanonă	$p.f._4$ 161°C *p.t.* 29°C	50
Acid 6-ceto-caprilic	Propionilciclopentanonă	$p.f._{1,5}$ 136°C *p.t.* 52°C	50
Acid 7-ceto-pelargonic	Propionilciclohexanonă	$p.f._2$ 152°C *p.t.* 42°C	70
Acid 6-ceto-pelargonic	Butirilciclopentanonă	$p.f._{0,5}$ 133°C *p.t.* 35°C	70
Acid 7-ceto-caprinic	Butirilciclohexanonă	$p.f._2$ 157°C *p.t.* 37°C	40

7.2.9. Halogenarea și alchilarea derivaților carbonilici

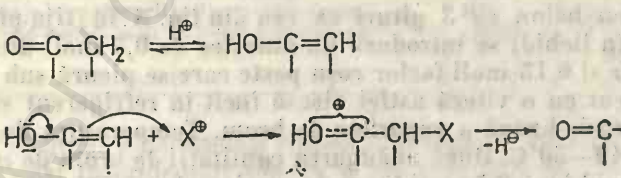
Derivații carbonilici posedă pe lîngă proprietățile electrofile la grupa-rea carbonilică și un centru nucleofil la atomul de carbon din α. De aceea pot reacționa atît cu ei înșiși (reacții de tip aldolic), cît și cu alți reactivi, de exemplu halogeni, halogenuri de alchil, acid azotos și săruri de diazoniu (vezi D.8). În aceste reacții, derivatul carbonilic nucleofil respectiv alte combinații C—H-acide sînt considerate ca substrat.

Mecanismul acestor reacții se aseamănă mult cu cel al adițiilor aldolice. Pot avea loc în general atît în mediu alcalin (analog [7.113] prin anionul combinației C—H-acide):



[7.170]

cît și în mediu acid (prin enol analog cu [7.116]):



[7.171]

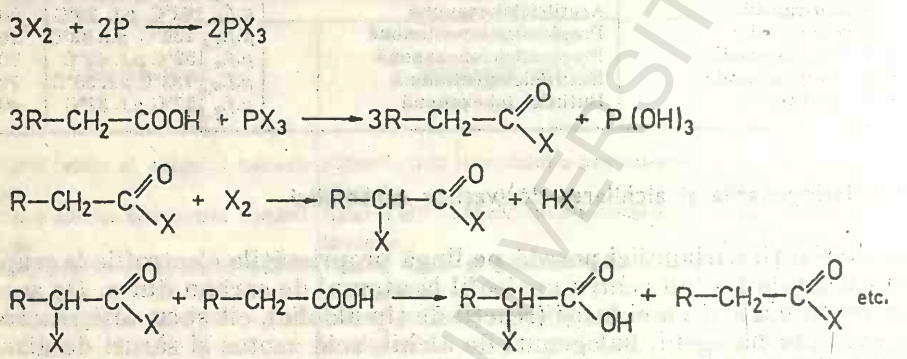
[1]) Se poate folosi în reacție produsul nepurificat.

*) În [7.170] și [7.171] reactivul electrofil este formulat ca X^+, (de ex. Cl^+) pentru simplitate. Așa cum s-a discutat deja în capitolele D.2., 4 și 5, este vorba de obicei de reacții la atomii polarizați de la legături polare (de ex. Cl—Cl, R—Cl).

7.2.9.1. Halogenarea derivaților carbonilici

Combinațiile carbonilice C—H relativ puternic acide (aldehide, cetone, precum și derivații β-dicarbonilici) se pot ușor halogena. Reacția poate fi catalizată atît acid (prin acid clorhidric) cît și bazic (de exemplu cu acetat de sodiu). A se formula aceste reacții !

Gruparea carbonilică din acizii carboxilici este prea puțin activă pentru a permite o halogenare în poziția α. De aceea se adaugă un catalizator (fosfor roșu, triclorură de fosfor, etc.), care transformă gruparea carboxilică intermediar în halogenură de acid. În felul acesta, gruparea carbonilică activează suficient poziția :



[7.172]

Prin clorurarea acizilor carboxilici se obțin ca produși secundari și β-halogenderivați, care se formează probabil printr-o reacție radicalică (vezi D.1).

Mod de lucru general pentru obținerea acizilor grași α-bromurați (tabelul 7.173)

Toate lucrările se efectuează sub nișă ! Pentru manipularea bromului vezi anexa de reactivi !

Într-o instalație cu balon cu 3 gîturi ca cea din fig. A.4d (tija pîlniei de picurare să intre în lichid) se introduce un amestec de 0,5 moli din acidul gras corespunzător și 0,15 moli fosfor roșu peste care se picură sub agitare 0,5 moli brom uscat cu o viteză astfel aleasă încît în refrigerent să nu se observe culoarea roșie-brună a vaporilor de brom. Temperatura de reacție să nu depășească 40—50°C. După adăugarea cantității de brom de mai sus, se mai introduce rapid încă 0,5 moli brom uscat și apoi se încălzește sub agitare, timp de 48 ore pe baia de apă la 40°C. Pentru prelucrare se adaugă 0,5 moli apă, se încălzește timp de 5—10 minute la 120—140°C, la reflux și apoi se distilă direct la vid. Acidul bromhidric care se degajă în timpul reacției se absoarbe în apă (vezi D.1.5.2).

Tabelul 7.173

Acizi grași α-bromurați

Produs	Constante fizice		Rand. %
Acid bromacetic	$p.f._{15}$ 117°C	*p.t.* 49°C	70
Acid α-brompropionic	$p.f._{12}$ 95°C	*p.t.* 25°C	70
Acid α-brombutiric	$p.f._{25}$ 127°C		80
Acid α-bromizobutiric	$p.f._{24}$ 115°C	*p.t.* 46°C (eter de petrol)	75
Acid α-bromvalerianic	$p.f._{12}$ 118°C		80
Acid α-bromizocapronic	$p.f._{12}$ 129°C		75
Acid α-bromcapronic	$p.f._{18}$ 137°C		75

Mod de lucru general pentru obținerea bromurilor de fenacil (tabelul 7.174)

Atenție! **la manipularea bromului![1]) Bromurile de fenacil sînt iritante pentru piele și lacrimogene!**

Într-un balon de 500 ml cu 3 gîturi, prevăzut cu agitator, pîlnie de picurare și tub de clorură de calciu, se introduce o soluție de 0,5 moli din acetofenona corespunzătoare, în 100 ml acid acetic glacial, care se tratează cu cîteva picături de acid bromhidric/acid acetic glacial și se picură 0,5 moli brom, astfel încît temperatura să se mențină la cca 20°C (întîi se inițiază reacția!). După terminarea adaosului se răcește în apă cu gheață. Dacă nu se cristalizează produsul, se toarnă amestecul în apă cu gheață. Produșii solizi se filtrează și se spală cu alcool 50%, pînă la incolor. Se recristalizează din alcool.

Tabelul 7.174

Bromuri de fenacil

Produs final	Substanța inițială	*p.t.*	Randament %	Observații
Bromură de fenacil	Acetofenonă	51°C	60	$p.f._{10}$ 128°C
Bromură de *p*-brom-fenacil	*p*-Brom-acetofenonă	109°C	70	
Bromură de *p*-fenil-fenacil	*p*-Fenil-acetofenonă	125°C	80	Se lucrează cu o cantitate dublă de acid acetic glacial

Acizii grași α-halogenați respectiv esterii lor, mai ales acidul cloractic, sînt produși intermediari pentru o serie de sinteze, de exemplu sinteza esterilor glicidici după DARZENS (vezi [7.136]), prepararea α-aminoacizilor după FISCHER (tabelul 2.57), a nitrometanului după KOLBE (vezi D.2.5.7) și a esterilor malonici prin intermediul acidului cianacetic. α-Halo-

[1]) vezi Anexa de reactivi.

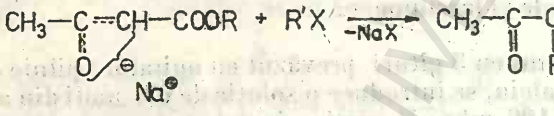
genocetonele şi -aldehidele se folosesc printre altele pentru obţinerea tiazolilor după HANTZSCH.

Şi în tehnică se prepară mulţi α-clorcarbonil-derivaţi. Cei mai importanţi sînt: acidul cloracetic (care se prepară din tricloretilenă, vezi tabelul 4.23) şi tricloracetaldehidă (cloralul). Din acidul cloracetic se obţine ierbicidul 2,4-D (vezi D.2.5.2.), esterul malonic (aplicarea, vezi la D.7.1.5.3), carboximetilceluloza (vezi D.2.5.2), coloranţi ş.a., iar din cloral se obţine mai ales DDT (vezi [5.57]).

7.2.9.2. Alchilarea derivaţilor carbonilici

Combinaţiile C—H-acide se pot alchila prin tratarea derivaţilor lor metalici cu halogenuri, sulfaţi sau tosilaţi de alchil. Este vorba de o substituţie nucleofilă la halogenura de alchil, unde anionul componentei C—H-acide funcţionează ca reactant nucleofil (vezi tabelul 2.4).

Importantă este mai ales alchilarea β-dicarbonilderivaţilor, care decurge foarte uşor (de ce?), de exemplu:



[7.175]

În condiţii obişnuite de reacţie (vezi modul de lucru general) se pot forma în măsură mai mică şi produşi de O-alchilare, mai ales dacă se folosesc halogenuri de alchil secundare.

Raportul între C- şi O-alchilare depinde în esenţă de natura solventului, de anionul care se elimină şi într-o oarecare măsură şi de cationul folosit (În general sărurile de sodiu dau cel mai mare procentaj de produşi C-alchilaţi). În solvenţii de mai jos, procentajul O-alchilării este crescător în ordinea: etanol ≈ acetonă < acetonitril < dimetilsulfoxid ≈ dimetilformamidă.

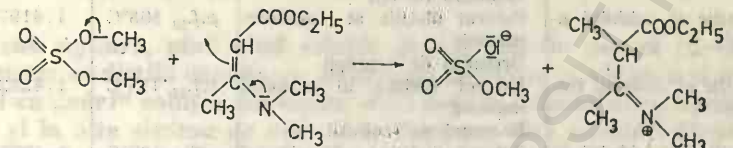
Procentul de O-alchilare scade în seria halogenurilor de alchil de la clorură la iodură (vezi D.2.2.4. şi D.2.3).

Reactivitatea reactivilor de alchilare scade în următoarea ordine (odată cu reducerea mobilităţii halogenului respectiv a restului esteric): halogenuri de alil > halogenuri de benzil > α-halocetone > sulfaţi de alchil > *p*-toluen sulfonaţi de alchil > halogenuri de alchil. La halogenuri de alchil reactivitatea scade cu creşterea volumului radicalului alchilic, adică de la halogenură de metil la cea de *terţ*-butil. În mod normal, derivatul β-dicarbonilic se transformă în derivatul sodat cu ajutorul alcoxidului de sodiu. Prin reacţii secundare se formează din agentul de alchilare, de asemenea eter şi olefine (formulare!). Aceste reacţii decurg foarte uşor mai ales la halogenuri de alchil ramificate (vezi D.2 şi D.3). Din acest motiv, în reacţii cu asemenea alchilanţi, cum este cazul halogenurilor de *terţ*-butil, randamentele sînt foarte scăzute, nemaiputîndu-se realiza randamente utile.

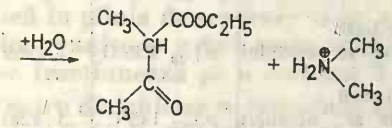
La monoalchilarea derivaţilor β-dicarbonilici se formează des şi produşi de dialchilare, chiar şi atunci cînd se folosesc numai cantităţi molare

de alchilanţi. În acest caz, o parte echivalentă din derivatul carbonilic rămîne nealchilată. Mai ales la produşii inferiori de alchilare este dificilă separarea celor trei substanţe existente în amestecul de reacţie (produsul de plecare, cel monoalchilat şi cel dialchilat). Pentru a obţine produşi monoalchilaţi puri trebuie folosită uneori o metodă indirectă (vezi de ex. obţinerea esterilor monoalchilmalonici prin intermediul esterilor oxalcarboxilici [7.155]).

O altă metodă elegantă pentru obţinerea produşilor monoalchilaţi puri ai β-cetoesterilor şi β-dicetonelor, o constituie reacţia esterilor β-enaminici cu halogenuri sau sulfaţi de alchil, ca în exemplul de mai jos :



[7.176]



De asemenea, enaminele aldehidelor şi cetonelor simple pot da în acelaşi mod, produşi monoalchilaţi unitari.

Dialchilarea completă a derivaţilor β-dicarbonilici este de obicei dificilă, deoarece aciditatea derivaţilor monoalchil-β-dicarbonilici este mai redusă decît cea a substraturilor nesubstituite pe de o parte şi din cauză că produşii dialchil-β-dicarbonilici sînt uşor scindaţi solvolitic în condiţiile reacţiei de alchilare (alcoxid alcalin alcoolic, vezi scindarea esterică [7.167]) pe de altă parte. A se formula scindarea esterilor malonici disubstituiţi la esteri carboxilici şi esteri dialchilacetici ! În asemenea cazuri se lucrează invers, şi anume peste derivatul β-dicarbonilic se picură alcoxidul astfel încît nu vor exista niciodată concentraţii ridicate din acesta.

Asemănător cu derivaţii β-dicarbonilici se pot alchila şi monocetonele şi nitrilii. Din cauza aciditătii lor reduse, trebuie însă să se lucreze cu *terţ*-butoxid de potasiu sau amidură de sodiu.

Mod de lucru general pentru alchilarea derivaţilor β-dicarbonilici (tabelul 7.177)

! ***Atenţie !*** la manipularea sodiului (vezi anexa de reactivi).

Într-un balon cu 3 gîturi de 1 l prevăzut cu agitator, pîlnie de picurare, refrigerent de reflux cu tub de clorură de calciu, se prepară din 1 mol sodiu şi 500 ml alcool absolut (alcoolul să fie acelaşi cu cel din ester, în caz că nu se urmăreşte o transesterificare), o soluţie de alcoxid de sodiu (vezi anexa de reactivi). La soluţia încă fierbinte de alcoxid se picură 1 mol din derivatul β-dicarbonilic şi apoi 1,05 moli de agent alchilant, sub agitare; ritmul adăugării fiind astfel ales, încît soluţia să fiarbă încet. Apoi se încăl-

Tabelul 7.177:
Alchilarea derivaților β-dicarbonilici

Produs final	Substanță inițială	*p.f.*	n_D^{20}	Randament %
Esterul dietilic[1]) al acidului etilmalonic	Esterul dietilic al acidului malonic Bromură de etil	$p.f._{10}$ 95°C	1,4163	85
Esterul dietilic[2]) al acidului dietilmalonic	Esterul dietilic al acidului malonic Bromură de etil	$p.f._{12}$ 100°C	1,4245	75
Esterul dietilic al acidului *n*-propilmalonic	Esterul dietilic al acidului malonic Bromură de *n*-propil	$p.f._{13}$ 108°C	1,4197	85
Esterul dietilic al acidului izobutilmalonic	Esterul dietilic al acidului malonic Bromură de izobutil	$p.f._{12}$ 113°C	1,4282	80
Esterul dietilic al acidului *n*-butilmalonic	Esterul dietilic al acidului malonic Bromură de *n*-butil	$p.f._{17}$ 132°C	1,4225	80
Esterul dietilic al acidului *n*-amilmalonic	Esterul dietilic al acidului malonic Bromură de *n*-amil	$p.f._{14}$ 135°C	1,4259	80
Esterul dietilic al acidului *n*-hexilmalonic	Esterul dietilic al acidului malonic Bromură de *n*-hexil	$p.f._{12}$ 145°C	1,4281	80
Esterul dietilic al acidului alilmalonic	Esterul dietilic al acidului malonic Bromură de alil	$p.f._{10}$ 102°C	1,4338	85
Esterul dietilic al acidului ciclopropan-1,1-dicarboxilic[3])	Esterul dietilic al acidului malonic 1,2-Dibrometan	$p.f._{20}$ 106°C	1,4335	45
Esterul dietilic al acidului ciclobutan-1,1-dicarboxilic[3])	Esterul dietilic al acidului malonic Bromură de 1,3-trimetilen sau 1-clor-3-brom-propan	$p.f._{12}$ 104°C	1,4360	45
Esterul trietilic al acidului etan-1,1,2-tricarboxilic	Esterul dietilic al acidului malonic Esterul etilic al acidului cloracetic	$p.f._{15}$ 158°C	1,4315	70
Esterul etilic al acidului α-etilacetilacetic[1])	Esterul etilic al acidului acetilacetic Bromură de etil	$p.f._{10}$ 80°C	1,4194	75
Esterul etilic al acidului α-izopropil-acetilacetic	Esterul etilic al acidului acetilacetic Iodură de izopropil	$p.f._{18}$ 94°C	1,4234	50
Esterul etilic al acidului α-*n*-butil-acetilacetic	Esterul etilic al acidului acetilacetic Bromură de *n*-butil	$p.f._{16}$ 116°C	1,4246	65
Esterul etilic al acidului α-izobutil-acetilacetic	Esterul etilic al acidului acetilacetic Bromură de izobutil	$p.f._{16}$ 120°C	1,4242	80
Esterul etilic al acidului α-alil-acetilacetic	Esterul etilic al acidului acetilacetic	$p.f._{12}$ 102°C	1,4381	85

[1]) se obține pur numai cu o coloană foarte eficace.
[2]) se aplică procedeul invers (se picură alcoxidul vezi modul de lucru).
[3]) se lucrează invers (se picură alcoxidul timp de 2 ore într-o soluție fierbinte de 70°C); după distilarea alcoolului se antrenează cu vapori de apă; distilatul se extrage cu eter, iar extractele se prelucrează mai departe ca mai sus. Se folosesc 1,1 moli 1,2-dibrometan, și 1,05 moli 1,3-dibrompropan.

Tabelul 7.177 (continuare)

Produs final	Substanță inițială	p.f.	n_D^{20}	Randament %
Esterul etilic al acidului α-benzil-acetilacetic	Bromură de alil Esterul etilic al acidului acetilacetic	$p.f._{14}$ 157°C	1,4998	80
2-Metil-ciclohexan-diona-(1,3)	Clorură de benzil Dihidrorezorcină Dimetilsulfat	*p.f.* 120°C	(alcool)	70

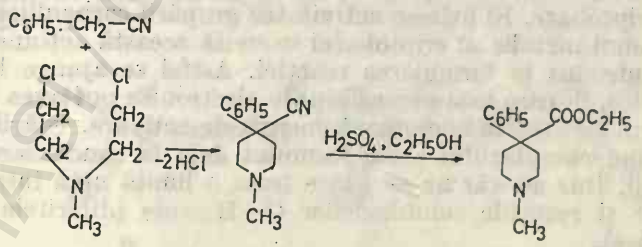
zește sub agitare, pînă cînd soluția devine practic neutră (2—16 ore). În continuare se distilă cantitatea principală de alcool la vid slab și sub agitare. (Altfel va „sări" soluția din cauza sării depuse.) Alcoolul recuperat se poate folosi și la alte sinteze de acest fel, deoarece este absolut. După răcire se adaugă apă cu gheață pînă la dizolvarea sării depuse, apoi se separă faza organică în pîlnia de separare și se mai extrage de două ori cu eter. Fazele organice reunite se usucă peste sulfat de sodiu, solventul se distilă, iar reziduul se fracționează pe o coloană Vigreux de 30 cm.

Pentru dialchilare se introduce în balon derivatul β-dicarbonilic nesubstituit cu 2 moli de alchilant și se adaugă sub agitare alcoxidul de sodiu preparat separat (cantitate dublu molară), în absența umidității. De asemenea se poate adăuga peste un amestec al produsului monoalchilat, preparat în prealabil cu un exces mic de alchilant, 1 mol de alcoxid de sodiu, în picături [1]) :

Etilesterul α-metil-acetilacetic, prin alchilarea etilesterului β-dimetilaminocrotonic cu dimetilsulfat: MISTRJUKOV, E.A.; *Izvest. Akad. Nauk SSSR*, Ser. Chimija, **1961**, 1512.

Esterul α-izopropilacetilacetic prin alchilarea esterului acetilacetic în prezența trifluorurii de bor: ADAMS, J. T., LEWINE, R., HAUSER, C.R., „Org. Syntheses", Coll. Vol. III (1955), 405.

Esterii malonici respectiv acetilacetici alchilați se folosesc la scară tehnică la obținerea somniferelor (vezi D.7.1.5.2; D.7.2.6).
Alchilarea cianurii de benzil găsește aplicație la sinteza petidinei (Meperidină, Dolantină), o combinație cu acțiune asemănătoare morfinei, care se folosește ca analgezic:



[7.178]

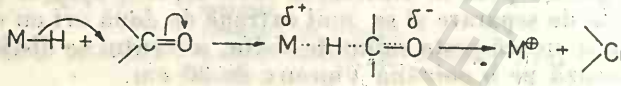
[1]) Această metodă permite obținerea derivaților β-dicarbonilici dialchilați asimetrici.

7.3. Reacţiile derivaţilor carbonilici cu criptobaze

În afară de reactivii nucleofili trataţi pînă acum, gruparea carbonilică mai reacţionează şi cu alte combinaţii, care cedează atomi de hidrogen respectiv resturile alchilice cu electronii lor de legătură (ca „anioni"). Aceşti anioni foarte bazici însă nu apar în general sub formă liberă în reacţie, deoarece ionizarea moleculelor cu formare de anioni de hidrură respectiv de alchil liberi, cum ar fi de exemplu:

$$M{-}H \longrightarrow M^{\oplus} + \bar{H}^{\ominus} \quad \text{respectiv} \quad M{-}R \longrightarrow M^{\oplus} + \bar{R}^{\ominus} \qquad [7.179]$$

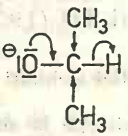
este dificilă, deoarece în aceşti ioni sarcina negativă nu este stabilizată intern. Legătura M—H respectiv M—R poate fi desfăcută numai prin reacţia *concomitentă* cu gruparea carbonilică, cînd se parcurge o stare de tranziţie analoagă cu cea a unei reacţii S_N2:



[7.180]

Nu avem de-a face cu scindarea legăturilor M—H sau M—R într-un echilibru premergător reacţiei cu gruparea carbonilică, cum este de obicei cazul la reacţiile combinaţiilor C—H-acide.

Vom denumi combinaţiile care reacţionează în acest mod *criptobaze*, deoarece caracterul lor bazic este oarecum „ascuns", latent. Astfel de combinaţii sînt cîţiva *derivaţi metalorganici* şi *hidruri metalice*, care au restul alchilic respectiv atomii de hidrogen negativat prin efectul $+I$ al metalului. Chiar şi *atomi de hidrogen legaţi de carbon* pot fi transferaţi cu electronii lor de legătură, atunci cînd sînt expuşi unei presiuni electronice puternice, ca de exemplu în anionul izopropilic:



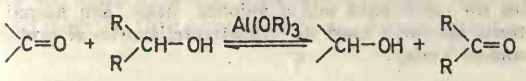
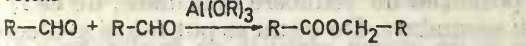
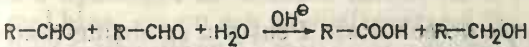
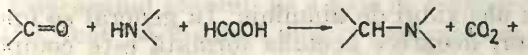
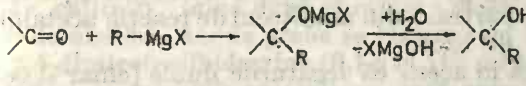
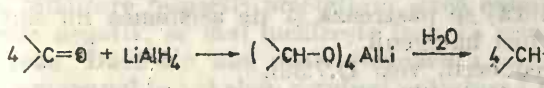
[7.181]

Acizii Lewis au o influenţă esenţială asupra reacţiilor derivaţilor carbonilici cu criptobaze. Ei măresc activitatea grupării carbonilice. În general chiar atomul metalic al criptobazei exercită această acţiune, din care cauză este introdus în formularea reacţiei. Astfel se ajunge la stări de tranziţie ciclice, în care toate transferurile electronice pot avea loc concomitent, şi prin aceasta se micşorează energia de activare. Stările de tranziţie corespund complexului ciclic formulat deja la condensarea Claisen (vezi [7.154]). Într-adevăr nu se poate trasa o limită netă între reacţiile criptobazelor şi reacţiile combinaţiilor C—H-acide (diferitele tipuri de reacţii aldolice).

În tabelul 7.182 se dau cele mai importante reacţii ale derivaţilor carbonilici cu criptobaze.

Tabelul 7.182

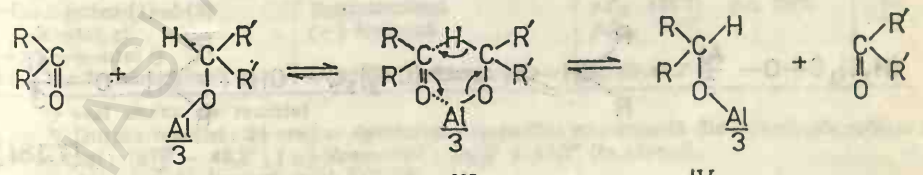
Reacţiile derivaţilor carbonilici cu criptobaze

	Reducerea Meerwein-Ponndorf, Oxidarea Oppenauer
Aldehide, cetone 	Reacţia Claisen-Tişcenko
	Reacţia Cannizzaro
	Reacţia Leuckart-Wallach
	Reacţia Grignard
 (Aldehide, cetone)	Reducerea cu hidruri complexe

7.3.1. Reducerea Meerwein-Ponndorf-Verley şi oxidarea Oppenauer

Aldehidele şi cetonele se pot reduce cu alcoxizi de magneziu sau aluminiu la alcooli, cînd alcoxidul se oxidează la derivatul carbonilic corespunzător ([7.183]; reducerea Meerwein-Ponndorf-Verley). Reacţia reuşeşte de asemenea, dacă se foloseşte alcoolul liber în prezenţa unor cantităţi catalitice de alcoxid ca reducător, deoarece alcoxidul se găseşte în echilibru cu alcoolul folosit.

Aluminiul din alcoxidul de aluminiu ([7.183], II) fiind un acid Lewis măreşte activitatea electrofilă a grupării carbonilice. În acelaşi timp, aluminiul negativat în complex exercită o respingere de electroni asupra legăturilor lui. Din această cauză hidrogenul din poziţia α din alcoxid (criptobază) este deplasat şi atras în acelaşi timp de atomul de carbon carbonilic pozitivat (III). În fine, electronii se deplasează în sensul săgeţilor formîndu-se IV :



I II III IV

[7.183]

BCU IAŞI UNIVERSITY LIBRARY

Alcoxizii de aluminiu, spre deosebire de alcoxizii de sodiu, sînt solubili în solvenţi organici şi se pot distila fără descompunere. Pot fi consideraţi ca nişte combinaţii homeopolare. Grupările alcoxi nu vor fi disponibile sub formă de anioni liberi pentru reacţii, astfel încît bazicitatea alcoxizilor de aluminiu va fi redusă, aceştia nu mai vor fi în stare să transforme derivaţii carbonilici în enolaţii lor, adică nu catalizează adiţia aldolică deloc sau numai în măsură redusă. Din această cauză şi datorită tendinţei mari de chelatizare, aceştia se pretează excelent pentru reduceri Meerwein-Ponndorf-Verley.

Alcoxizii alcoolilor secundari sînt reducători mult mai buni decît cei ai alcoolilor primari (cu un potenţial de reducere mai mare, de ce?) şi dau naştere la mai puţine reacţii secundare. De ce nu se pot folosi şi alcooli terţiari?

Reacţia [7.183] este o reacţie de echilibru. Pentru a se obţine randamente bune trebuie să se îndepărteze continuu din amestecul de echilibru derivatul carbonilic format din alcoxidul de aluminiu. În general se foloseşte izopropanolul ca reducător, deoarece acetona formată este componenta cea mai volatilă din sistem şi poate fi distilată. Dacă se foloseşte etanolul ca alcool reducător, se îndepărtează din amestecul de reacţie acetaldehida formată printr-un curent de azot.

Importanţa reducerii constă în aceea că legăturile duble (chiar şi cele conjugate cu gruparea carbonilică) se păstrează şi de asemenea nu sînt atacate nici grupările nitro şi nici halogenii.

Privind mersul steric al reducerii, vezi D.7.3.5.

Cum se obţine industrial alcoolul alilic din acroleină?

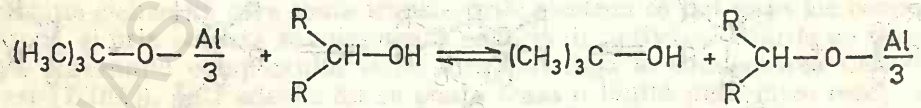
Reducerea Meerwein-Ponndorf-Verley a derivaţilor β-dicarbonilici eşuează de obicei, deoarece se formează derivaţii de aluminiu ai acestor substanţe relativ puternic acide care se precipită şi astfel ies din reacţie.

Datorită reversibilităţii reacţiei [7.183], se poate oxida un alcool cu ajutorul unei cetone sau aldehide la derivatul carbonilic corespunzător (oxidarea Oppenauer).

Însă la oxidarea Oppenauer, deplasarea echilibrului în favoarea produşilor doriţi nu este posibilă prin distilarea alcoolului format, deoarece alcoolul are punct de fierbere întotdeauna mai ridicat decît derivatul carbonilic din care a fost obţinut. De aceea se lucrează cu un exces de oxidant, sau se aleg partenerii de reacţie astfel încît derivatul carbonilic urmărit să aibă punctul de fierbere cel mai scăzut în amestecul de reacţie, acesta distilîndu-se continuu.

Ca agent de dehidrogenare la oxidarea Oppenauer serveşte foarte des ciclohexanona, uneori şi aldehida cinamică sau aldehida anisică.

Alcoolul de oxidat nu se transformă în general direct în alcoxidul de aluminiu, ci acesta se formează într-un preechilibru din alcoxidul unui alcool care nu participă la reacţie:



[7.184]

De preferat este *terţ*-butilatul de aluminiu (sau fenoxidul de aluminiu (de ce?).

Oxidarea Oppenauer servește în primul rînd la oxidarea substanțelor naturale.

La fel ca la reducerea Meerwein-Ponndorf-Verley, la oxidarea Oppenauer nu sînt atacate legăturile duble, însă poate avea loc o izomerizare în cazul derivaților carbonilici α-, β-nesaturați.

Mod de lucru general pentru reducerea cetonelor și aldehidelor după Meerwein-Ponndorf-Verley (tabelul 7.185).

Într-o aparatură de distilare uscată cu o coloană Vigreux de 60 cm sau, și mai bine, cu un cap de distilare (vezi fig. A.77), se încălzesc 0,2 moli de derivat carbonilic cu 0,2 moli dintr-o soluție 1 M de izopropoxid de aluminiu [1]) în izopropanol absolut, pe o baie de încălzire. Temperatura băii se reglează astfel, încît să distile 5 picături de amestec izopropanol-acetonă pe minut. Fiola capului de distilare (vezi fig. A.77) se umple cu etanol. Reacția se urmărește calitativ, luînd după cîteva ore din cînd în cînd probe de cîteva picături de distilat. Aceste probe se tratează cu 5 ml soluție apoasă clorhidrică de 2,4-dinitrofenilhidrazină (0,1 g în 100 ml HCl 2 N), cînd apare instantaneu o tulburare respectiv precipitare, dacă există acetonă în probă. Dacă testul este negativ, se mai încălzește încă 15 minute la reflux total și se repetă proba. Dacă din nou apare turbulență, se distilă cantitatea principală cu izopropanol la vid slab, reziduul se tratează cu 500 g gheață per mol izopropoxid de aluminiu introdus și se hidrolizează cu 500 ml acid clorhidric sau sulfuric 6N, răcit cu gheață. Se extrage cu eter, se spală odată cu apă, se usucă cu sulfat de sodiu, se evaporă solventul și se recristalizează sau se distilă reziduul.

Tabelul 7.185

Alcooli prin reducerea Meerwien-Ponndorf-Verley

Alcool	Derivat carbonilic	Constante fizice		Randament %
Tricloretanol	Cloral [1])	*p.f.*$_{13}$ 56°C	*p.t.* 17°C	80
Tribrometanol	Bromal	*p.f.*$_{10}$ 93°C	*p.t.* 80°C (eter de petrol)	75
Alcool cinamic	Aldehidă cinamică	*p.f.*$_{14}$ 139°C	*p.t.* 34°C	75
o-Nitro-benzil-alcool	*o*-Nitrobenzaldehidă	*p.f.*$_{20}$ 168°C	*p.t.* 74°C	80
p-Nitro-benzil-alcool	*p*-Nitro-benzaldehidă	*p.f.*$_{12}$ 185°C	*p.t.* 93°C (apă)	90
m-Nitro-benzil-alcool	*m*-Nitro-benzaldehidă	*p.f.*$_{3}$ 178°C	*p.t.* 27°C	70
m-Nitro-fenil-metilcarbinol	*m*-Nitro-acetofenonă	*p.t.* 62°C	(alcool)	60
1-Fenil-buten-(1)-ol-(3)	Benzalacetonă	*p.f.*$_{3}$ 125°C	*p.t.* 39°C	90
(−)-Mentol și (+)-Neomentol [2])	(−)-Mentonă	*p.f.*$_{13}$ 96°C		70
4-*terț*-butil-ciclohexanol [3])	4-*terț*-Butil-ciclohexanonă	*p.t.* 82..83° C		

[1]) vezi anexa de reactivi

[2]) Durata reacției: 24 ore; se determină compoziția procentuală din valorile de rotație: (−)-Mentol: $[\alpha]_D^{20}$ − 48,2°; (+)-Neomentol: $[\alpha]_D^{20}$ + 19,7° (în etanol).

[3]) Amestec de izomeri, vezi D.7.3.5.

[1]) vezi anexa de reactivi

În cazul combinațiilor nesaturate, derivatul carbonilic se dizolvă, 0,1 moli în cca 100 ml izopropanol absolut și se picură în timp de 6 ore în soluția fierbinte de izopropoxid, distilînd concomitent amestecul de acetonă-izopropanol. După aproximativ o oră de la terminarea adăugării derivatului carbonilic, testul pentru acetonă este de obicei negativ.

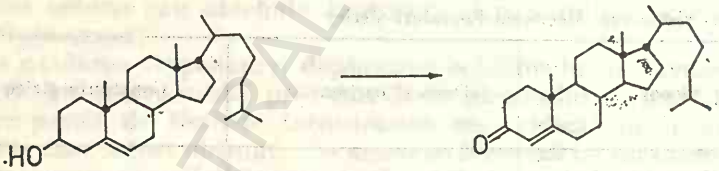
Metoda se mai aplică și pentru reducerea cetonelor la scara semimicro. În acest caz se folosește cantitatea triplumolară de izopropoxid de aluminiu, reducerea fiind de obicei terminată într-o oră.

Alcool crotilic din aldehidă crotonică: YOUNG, W. G., HARTUNG, W. H., CROSSLEY, F. S., *J. Amer. Chem. Soc.*, **58** (1936), 100.

2-*Metil-penten*-(2)-01-(4) din oxid de mesitil: ROUVÉ, A., STOLL, M., *Helv. chim. Acta*, **30** (1947), 2216.

Obținerea* Δ^4*-colestenonei-(3) din colesterol prin oxidare Oppenauer.

Într-un balon de 1 l prevăzut cu refrigerent de reflux și tub de clorură de calciu se dizolvă 0,03 moli colesterol în 2 moli acetonă fierbinte (distilată întîi de pe permanganat de potasiu și apoi de pe hidroxid de potasiu) și se tratează cu 0,05 moli terț-butoxid de aluminiu [1]) în 300 ml benzen absolut, liber de tiofen [1]). Se încălzește 10 ore la reflux și apoi se extrage de cîteva ori cu acid sulfuric diluat pentru a separa sărurile de aluminiu. Stratul benzenic se spală cu apă, pînă la reacția neutră a lichidului de spălare, se usucă pe sulfat de sodiu, iar reziduul rămas după evaporarea solventului se recristalizează din metanol; *p.t.* 80°C; randament 85% din teorie.



[7.186]

Δ^4-*Colestenonă*-(3) după Oppenauer, cu ciclohexanonă: EASTMAN, J. F., TERANISH, J. R., „Org. Syntheses", Coll. Vol. IV (1963) 192.

7.3.2. Reacțiile Cannizzaro și Claisen-Tișcenko

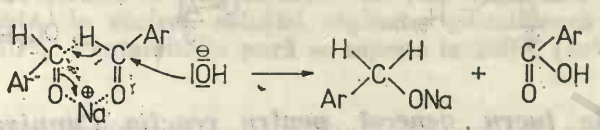
Aldehidele aromatice și aldehidele alifatice neenolizabile se disproporționează sub influența catalizatorilor bazici (hidroxizi alcalini și alcalino-pămîntoși) trecînd în acizi carboxilici și alcooli (reacția Cannizzaro).

În schimb, la aldehide enolizabile are loc exclusiv o reacție aldolică, deoarece viteza acesteia este mai mare decît cea a reacției Cannizzaro.

Mecanismul reacției Cannizzaro este înrudit cu acela al reducerii Meerwein-Ponndorf-Verley: într-o stare de tranziție ciclică, la care parti-

[1]) vezi anexa de reactivi

cipă două molecule de aldehidă, ionul de hidroxil şi ionul alcalin, se transferă hidrogenul cu electronii săi de legătură de la o moleculă de aldehidă la cealaltă. Întîi se formează un alcoxid şi un acid carboxilic, care reacţionează mai departe la alcool, respectiv la sarea acidului carboxilic:



[7.187]

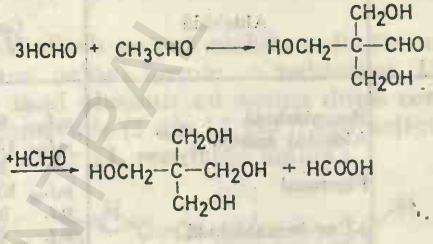
$$\longrightarrow ArCH_2OH + ArCOONa$$

A se formula formarea acidului fenilglicolic din fenilglioxal prin reacţie Cannizzaro intramoleculară!

În reacţia Cannizzaro dintre o aldehidă şi formaldehidă, formaldehida funcţionează întotdeauna ca donor de ioni de hidrură, oxidîndu-se astfel la acid formic (reacţie Cannizzaro „mixtă").

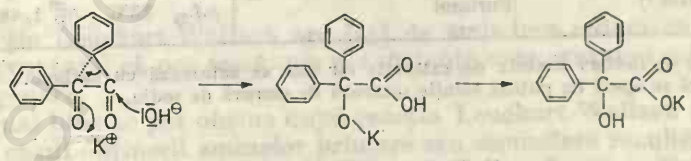
$$R{-}CHO + CH_2O \longrightarrow R{-}CH_2OH + HCOOH \qquad [7.188]$$

Dacă aldehida R—CHO din [7.188] mai posedă un hidrogen în poziţia α, are loc întîi o reacţie aldolică. Abia după ce s-au substituit toţi atomii de hidrogen din α, are loc reacţia Cannizzaro cu o altă moleculă de formaldehidă, ca de exemplu obţinerea pentaeritritei din acetaldehidă şi formaldehidă:



[7.189]

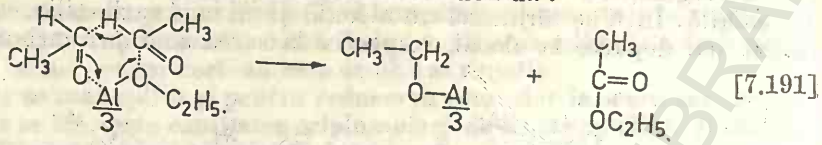
Înrudită cu reacţia Cannizzaro este transpoziţia benzilică, unde în locul atomului de hidrogen se transferă un rest fenil împreună cu electronii săi de legătură:



[7.190]

Chiar şi aldehidele enolizabile alifatice pot reacţiona în sensul unei reacţii Cannizzaro, dacă se folosesc drept catalizatori alcoxizi de aluminiu, care sînt prea puţin bazici pentru a putea cataliza reacţia aldolică (reacţia Claisen-Tişcenko). Trebuie însă lucrat în absenţa apei şi a alcoolului (de ce?).

Ca produs de reacție se formează nemijlocit din două molecule de aldehidă un ester, de exemplu acetat de etil din acetaldehidă:



[7.191]

Mod de lucru general pentru reacția Cannizzaro mixtă (tabelul 7.192).

Într-un balon cu 3 gîturi, prevăzut cu agitator, termometru interior, refrigerent de reflux și pîlnie de picurare se introduce un amestec de 0,2 moli aldehidă aromatică, 60 ml metanol și 0,26 moli formaldehidă (soluție apoasă 30%) și se încălzește la 65°C. Se picură apoi peste acest amestec sub agitare o soluție de 0,6 moli hidroxid de potasiu în 25 ml apă într-un ritm astfel ales încît să se mențină temperatura interioară la 65—75°C, răcind în același timp din exterior cu apă curgătoare. După ce adăugarea s-a terminat se mai încălzește 40 de minute la 70°C și apoi încă 20 de minute la reflux. Apoi se răcește, se adaugă 100 ml apă, iar uleiul separat se reia cu eter. Faza organică se spală cu apă și se usucă pe sulfat de sodiu. După distilarea eterului rămîne un reziduu care se distilă în continuare sau se recristalizează.

Tabelul 7.192

Alcooli prin reacție Cannizzaro mixtă

Produs final	Aldehidă	Constante fizice	Randament %
Alcool benzilic	Benzaldehidă	$p.f._{14}$ 98°C n_D^{20} 1,5403	90
p-Metoxi-benzil-alcool	Aldehidă anisică	$p.f._{12}$ 136°C	90
		p.t. 23°C	
Alcool piperonilic	Piperonal	$p.f._{16}$ 157°C	80
		p.t. 56°C (apă)	
Alcool *o*-clor-benzilic	*o*-Clor-benzaldehidă	*p.t.* 69°C (apă/alcool)	90
Alcool *m*-clor-benzilic	*m*-Clor-benzaldehidă	$p.f._{13}$ 105°C n_D^{20} 1,5535	70
Alcool *p*-clor-benzilic	*p*-Clor-benzaldehidă	*p.t.* 72°C (apă)	90
Alcool *p*-metil-benzilic	*p*-Metil-benzaldehidă	$p.f._{20}$ 118°C	75
		p.t. 60°C (ligroină)	
Alcool furfurilic [1])	Furfurol	$p.f._{25}$ 83°C n_D^{20} 1,4828	60

[1]) A nu se fierbe! Înainte de extracție cu eter se saturează cu carbonat de potasiu, soluția eterică se spală cu puțină soluție saturată de clorură de sodiu.

Obținerea pentaeritritei.

Într-un balon de 1 l cu agitator, termometru interior, pîlnie de picurare și refrigerent de reflux se adaugă în picături 0,5 moli acetaldehidă în 300 ml apă peste un amestec de 18,5 g oxid de calciu și 2,3 moli soluție de formal-

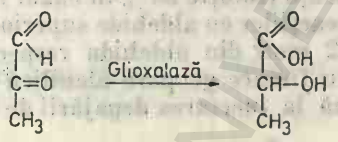
dehidă, menținînd temperatura la + 15°C. În continuare se încălzește lent, în timp de o oră la + 45°C. Pentru a îndepărta catalizatorul, se introduce CO_2 în amestec pînă începe redizolvarea precipitatului separat de carbonat de calciu, se elimină excesul de CO_2 prin fierbere, se lasă să se răcească și se filtrează. Filtratul se evaporă la sec sub vid, reziduul se reia în 200 ml etanol fierbinte, la răcirea soluției obținute cristalizează pentaeritrita. Randament 75%. Pentaeritrita pură se topește la 260°C (sublimare în vid înaintat).

2,2,6,6-*Tetrametilol-ciclohexanol* din ciclohexanonă și formaldehidă: WITTKOFF, H., „Org. Syntheses", Coll. Vol. IV (1963), 907.

Acidul furan-2-carboxilic (*acidul piromucic*) și *alcoolul furfurilic* din furfurol: WILSON, W. C., „Org. Syntheses", Coll. Vol. I (1937), 270.

Importanță tehnică prezintă obținerea pentaeritritei (explozivi, detergenți) și a acetatului de etil după Claisen-Tișcenko din acetaldehidă.

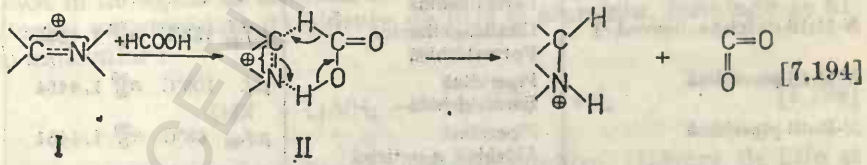
Reacții înrudite cu reacția Cannizzaro au loc și în procese fiziologice. Anumiți fermenți pot să transforme aldehidele în alcool și acid. Astfel de ex. la fermentația lactică se formează din metilglioxal acid lactic sub acțiunea glioxalazei:



[7.193]

7.3.3. Reacția Leuckart—Wallach

După Leuckart-Wallach se pot alchila reductiv aminele cu aldehide sau cetone folosindu-se acidul formic ca reducător. Derivatul carbonilic reacționează întîi în mod obișnuit cu amina după ecuația [7.11a]. Apoi se reduce cationul azometinic (I din [7.194]) sub acțiunea acidului formic printr-un intermediar ciclic II, rezultînd amina:



I II [7.194]

Reacția Leuckart-Wallach are față de aminarea reductivă catalitică [7.102] avantajul că pot reacționa și substanțe care otrăvesc catalizatorul de hidrogenare.

Cel mai bine se pot obține după reacția Leuckart-Wallach amine terțiare. În cazul obținerii aminelor primare sau secundare rezultă întotdeauna ca produși secundari amine alchilate superior. Mai ales cu formaldehida foarte reactivă se formează de obicei amina complet metilată.

Acidul formic care servește ca agent de reducere se introduce întotdeauna în exces (2—4 moli per derivat carbonilic). La alchilarea cu formaldehidă se poate lucra în soluție apoasă (soluție de formaldehidă și acid

formic 85%); la aldehidele superioare mai puțin reactive și încă mai mult la cetone, randamentele scad foarte mult, atunci cînd este prezentă apa. De aceea, aminările cetonelor se efectuează în mod normal la temperaturi de 150—180°C, astfel apa se îndepărtează prin distilare.

În aceste condiții din acid formic și amină se formează formiatul de amoniu corespunzător, respectiv formamida. Formamidele sau formiații de amoniu se pot introduce și direct în reacție.

La obținerea aminelor secundare se obțin, mai ales la temperaturi mai înalte, formilderivații aminelor corespunzătoare, deoarece acidul formic are o acțiune formilantă notabilă (vezi D.7.1.5.2). Formamida *N*-disubstituită formată se hidrolizează apoi într-o altă etapă de reacție.

Mod de lucru general pentru reacția Leuckart-Wallach cu aldehide (tabelul 7.195).

Într-un balon cu fund rotund de 2 l prevăzut cu refrigerent de reflux se introduce 1 mol din amina respectivă, iar prin refrigerent se introduc 5 moli acid formic răcind cu gheață (soluție 85% în cazul reacției cu formaldehidă, respectiv 98% în cazul reacțiilor cu aldehide superioare sau cetone).

Se adaugă apoi 1,2 moli din aldehida respectivă (formaldehida sub formă de soluție) pentru fiecare grupare alchilică de introdus și se încălzește pe baia de apă pînă la încetarea degajării de CO_2 (8—12 ore).

Tabelul 7.195

Amine prin reacția Leuckart-Wallach

Produs final	Substanță inițială	Constante fizice	Randament %
N,N-Dimetil-*n*-butilamină	*n*-Butilamină Formaldehidă	*p.f.* 94°C n_D^{25} 1,3954	80
N,N-Dimetil-benzilamină	Benzilamină Formaldehidă	$p.f._{26}$ 78°C n_D^{20} 1,4986	80
N-Metil-diciclohexilamină [1]	Diciclohexilamină Formaldehidă	$p.f._{24}$ 153°C n_D^{20} 1,4895	65
N-Metil-piperidină	Piperidină Formaldehidă	*p.f.* 106°C n_D^{20} 1,4464	70
N-Butil-piperidină	Piperidină Aldehidă *n*-butirică	$p.f._{20}$ 68°C n_D^{20} 1,4461	40
N-Benzil-piperidină	Piperidină Benzaldehidă	$p.f._{13}$ 119°C n_D^{20} 1,5252	40
N,N-Dietil-furfurilamină	Dietilamină Furfurol	$p.f._{24}$ 74°C n_D^{20} 1,4630	45

[1]) Dacă în timpul distilării, produsul spumegă prea tare, atunci se distilă la presiunea normală fără coloană; $p.f._{750}$ 268°C.

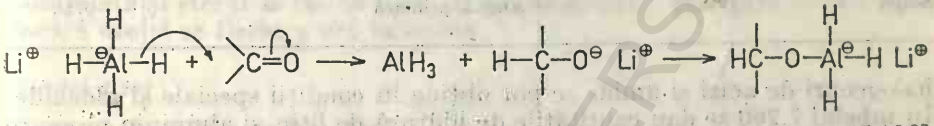
Se acidulează soluția cu acid clorhidric concentrat (roșu Congo ca indicator) și se evaporă la vidul trompei de apă pînă la sec. Reziduul se dizolvă în puțină apă rece, baza se pune în libertate cu hidroxid de sodiu

25% și se extrage de 3 ori cu eter. Se usucă extractele eterice pe hidroxid de potasiu, se evaporă eterul și se distilă pe o coloană Vigreux de 20 cm sau se recristalizează.

DL-α-Feniletilamina din acetofenonă și formiat de amoniu: INGERSOLL, A. W. „Org. Syntheses", Coll. Vol. II (1943), 503.

7.3.4. Reducerea derivaților carbonilici cu hidruri complexe

Hidrurile metalice, ca hidrura de aluminiu și litiu, hidrura de sodiu și bor sau de litiu și bor, pot să transfere cu mare ușurință ioni de hidrură la grupările carbonilice, de exemplu:



[7.196]

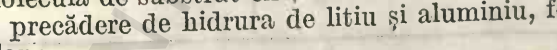
În același mod intră toți atomii de hidrogen din hidrură pe rînd în reacție:

[7.197]

Alcoxidul de litiu și aluminiu complex astfel format este apoi scindat hidrolitic:

[7.198]

Dacă în molecula de substrat există atomi de hidrogen activ, aceștia sînt atacați cu precădere de hidrura de litiu și aluminiu, formîndu-se hidrogen molecular:



[7.199]

Din acest motiv trebuie lucrat în mediu anhidru. Hidrura de litiu și aluminiu nu se poate folosi nici pentru reducerea unor combinații care nu se dizolvă în solvenți organici indiferenți, de exemplu zaharuri. În acest caz se folosește hidrura de sodiu și bor, deoarece aceasta se descompune doar lent în apă.

Reducerile cu hidruri complexe au cîteva avantaje importante față de alte metode: ele decurg în general în condiții foarte blinde și cu randamente mari. Sînt utile deci mai ales pentru reacții ale unor substanțe valoroase și în cantități mici. De asemenea permit reducerea derivaților carbonilici acizi puțin reactivi (acizi carboxilici, amide, esteri).

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Din esteri carboxilici, esteri și halogenuri de acizi se formează, în mod normal, alcooli primari, din amide și nitrili aminele corespunzătoare. Din

Tabelul 7.200

Reduceri ale derivaților carbonilici cu hidrură de aluminiu și litiu

Derivat carbonilic	Produs de reacție	moli $LiAlH_4$
Cetonă, aldehidă	Alcool	0,25
Ester, clorură de acid	Alcool	0,50
Acizi carboxilici	Alcool	0,75
Amidă ($RCONH_2$)	Amină primară	1,00
Amidă (RCONHR)	Amină secundară	0,75
Amidă ($RCONR_2$)	Amină terțiară	0,50
Nitril	Amină primară	0,50

halogenuri de acizi și amide se pot obține în condiții speciale și aldehide. În tabelul 7.200 se dau cantitățile de hidrură de litiu și aluminiu necesare pentru reduceri. A se explica de unde provin aceste cantități !

Folosindu-se diferite hidruri complexe se pot realiza reduceri selective. Din tabelul 7.201 rezultă care combinații conduc la reducere (+), respectiv nu conduc la reducere (—).

Tabelul 7.201

Selectivitatea reducerilor cu hidruri complexe

Derivat carbonilic	$LiAlH_4$	$LiBH_4$	$NaHB(OCH_3)_3$ [1]	$NaBH_4$
R—COCl	+	+	+	+
R—CHO, R—COR	+	+	+	+
R—COOR	+	+	+ sau —	—
R—COOH, R—CN	+	—	—	—
$R—CONR_2$	+	—	—	—

[1]) Se formează cînd se folosește borohidrura de sodiu în metanol.

În cazul reducerilor cu hidrură de litiu—aluminiu se folosește de obicei ca solvent eterul anhidru sau tetrahidrofuranul. Trebuie însă ținut cont de faptul că reducerea decurge cu degajare considerabilă de căldură. În cazuri excepționale se poate folosi și piridina și *N*-alchilmorfolina ca solvent. Cîteodată alanatul de litiu comercial nu se dizolvă complet în eter, însă se poate lucra cu aceleași rezultate și în suspensie eterică.

Substanțele greu solubile se pot reduce după procedeul de extracție. În acest scop se introduce substanța de redus în capsula de extracție a unui extractor continuu (sau Soxhlet) și se extrage cu eter. În balon se găsește hidrura de litiu-aluminiu.

Reducerile cu borohidrură de sodiu se efectuează în apă, în alcool apos, izopropanol, acetonitril ș.a.

Mod de lucru general pentru reduceri cu hidrură de litiu-aluminiu.

Atenție! la manipularea hidrurii de litiu-aluminiu ! În cazul unor cantități mai mari agitatorul se pornește cu turbină de apă sau cu un motor antiex pentru a evita exploziile. Atenție la descompunerea cu apă ! Atenție la mărunțirea bulgărilor!

Într-un Erlenmeyer de 200 ml prevăzut cu agitator magnetic, piesă de legătură (cu două gîturi), pîlnie de picurare și refrigerent de reflux cu tub de clorură de calciu, se introduce cantitatea de hidrură de litiu-aluminiu necesară reducerii (vezi tabelul 7.200) cu un exces de 10%, în 50 ml eter absolut și se picură peste aceasta sub agitare continuă, o soluție a 0,05 moli din combinația de redus, în 20 ml eter absolut, astfel încît reacția să poată fi controlată și eterul să fiarbă ușor. După terminarea adăugării se mai agită încă 4 ore și se fierbe o oră la reflux.

Tabelul 7.202

Reducerea cu hidrură de litiu-aluminiu

Produl final	Substanță inițială	Constante fizice	Randament %
Tricloretanol	Cloral [1])	*p.f.*$_{13}$ 56°C *p.t.* 17°C	50
α-Stiril-etanol	Benzalacetonă	*p.f.*$_{21}$ 144°C *p.t.* 34°C	95
DL-α-Fenil-etanol	Acetofenonă	*p.f.*$_{12}$ 95°C *p.t.* 20°C; n_D^{25} 1,5244	90
(−)-Mentol/(+)-Neomentol [2]) *cis-cis*-β-decalol [3])	(−)-Mentonă *cis*-β-Decalonă [3])	*p.f.*$_{14}$ 95−105°C *p.t.* 105°C (eter de petrol)	80 80
DL-Izoborneol [4]) Alcool-*o*-hidroxi-benzilic [5])	DL-Camfor Esterul metilic al acidului salicilic	*p.t.* 212°C (tub închis) *p.t.* 86°C (apă)	85
Alcool *o*-hidroximetil benzilic	Anhidrida acidului ftalic[6])	*p.t.* 64°C	80
β-Feniletilamină Hexandiol-(1,6)	Cianură de benzil Esterul dimetilic sau dietilic al acidului adipic	*p.f.*$_{14}$ 83°C; n_D^{25} 1,5299 *p.f.*$_{10}$ 134°C; *p.t.* 43°C;	80 80
N-Etil-anilină 4-*terț*-butil-ciclohexanol [7])	Acetanilidă [6]) 4-*terț*-Butil-ciclohexanonă	*p.f.*$_{18}$ 98°C; n_D^{25} 1,5519 *p.t.* 82...83°C	60

[1]) vezi anexa de reactivi

[2]) Amestec de cca 75% (−)-mentol și 25% (+)-neomentol; analiză prin valoarea de rotație: (−)-mentol $[\alpha]_D^{20} - 48,2°$; (+)-neomentol $[\alpha]_D^{20} + 19,7°$

[3]) în poziție *cis* față de legătura între cicluri; *cic-cis*-decalol; alcool ecuatorial.

[4]) exo-alcool (vezi nota de picior 2 pe pag. 613).

[5]) Prelucrare, ca la amine; însă precipitatul de hidroxid de aluminiu se fierbe cu eter de petrol.

[6]) Se picură după ce a fost dizolvat în tetrahidrofuran uscat.

[7]) Amestec de izomeri, vezi paragraf D.7.3.5.

Se răcește apoi balonul cu apă cu gheață și se adaugă sub agitare foarte atent (picătură cu picătură) apă cu gheață cît timp se mai degajă hidrogen și ulterior se adaugă exact atîta acid sulfuric 10% cît dizolvă precipitatul de hidroxid de aluminiu. Se separă apoi în pîlnia de separare și se mai extrage de trei ori cu eter. Fazele organice se spală cu soluție saturată de clorură de sodiu, se usucă pe sulfat de sodiu și se distilă.

La obținerea aminelor se adaugă numai atîta apă cît este necesară pentru descompunere. Apoi se filtrează hidroxidul de aluminiu separat, se mai suspendă acesta încă odată în eter, se filtrează din nou și se distilă soluția eterică, după ce a fost uscată pe hidroxid de sodiu.

Reducerea 4-terț-butil-ciclohexanonei cu borohidrură de sodiu

Se adaugă în porțiuni mici 0,1 moli cetonă, la temperatura camerei și sub agitare la o soluție a 0,04 moli borohidrură de sodiu în 120 ml izopropanol. Se lasă să stea peste noapte pentru completarea reacției. Se adaugă apoi cu atenție atîta acid clorhidric diluat pînă cînd nu se mai degajă hidrogen. Soluția obținută se extrage de 5 ori cu eter, extractul se usucă pe sulfat de sodiu și se distilă solventul. Analog cu modul de lucru privind obținerea esterilor acizi ai acidului 3-nitroftalic (vezi D.7.1.5.4), se tratează reziduul cu anhidridă ftalică, iar esterul acid se recristalizează din acetat de etil/pentan. Esterul se descompune prin distilare cu vapori de apă dintr-o soluție de hidroxid de sodiu 20%. Distilatul se extrage cu eter, iar eterul se distilă. Reziduul conține un amestec de *cis-* și *trans-4-terț*-butil-ciclohexanol.

Separarea izomerilor se poate face prin cromatografie pe oxid de aluminiu activat. Pentru 1 g de amestec de ciclohexanoli sînt necesare 30 g Al_2O_3. Se elucază întîi cu 1 l pentan și apoi cu 300 ml pentan, care conține 10% dietileter. Prima porțiune din eluat (cca 600—700 ml) conține cantitatea principală a *cis*-alcoolului, apoi urmează o fracție intermediară (cca 300 ml); în restul eluatului se găsește dizolvat trans-alcoolul pur.

cis-4-terț-butil-ciclohexanolul: *p.t.* 80...81°C

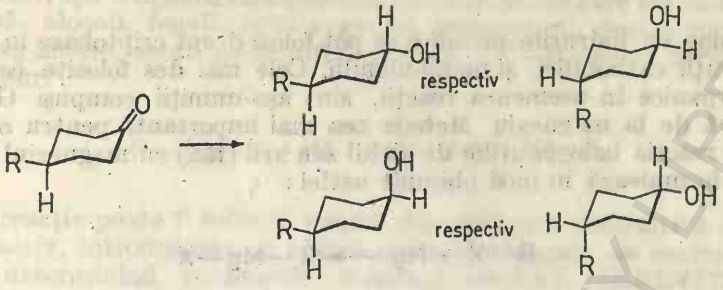
trans-4-terț-butil-ciclohexanolul: *p.t.* 81...82C.

Dacă în metoda de mai sus se folosește metanolul ca solvent în locul izopropanolului, trebuie folosită cantitatea de 4 ori mai mare de agent reducător deoarece metanolul reacționează în proporție semnificativă cu borohidrura de sodiu. Ca produs intermediar se formează hidrura de sodiu și trimetoxibor, care fiind un reactiv voluminos reduce cetonele cu mare stereoselectivitate.

7.3.5. Aspectele sterice ale reducerii derivaților carbonilici cu criptobaze

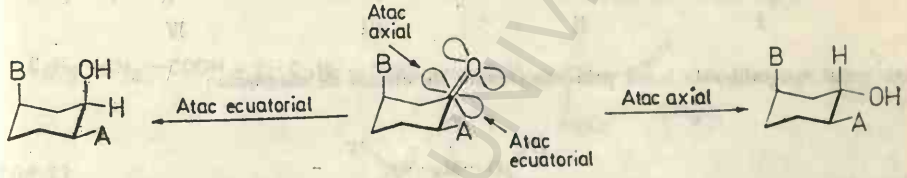
Prin adiția reactivilor la cetone ciclice, de exemplu cetonele steroidice sau chiar ciclohexanonele substituite, se formează în principiu întotdeauna doi alcooli stereoizomeri, care se deosebesc prin poziția relativă a sub-

stituenților :



[7.203]

Din motive sterice, în reacțiile criptobazelor se formează însă întotdeauna preferențial una din cele două forme stereoizomere posibile. La prognoza rezultatului unei reacții trebuie avute în vedere poziția și orientarea substituentului din cetonă precum și mărimea criptobazei atacante. Pentru reducerile controlate cinetic se poate stabili regula, că se va forma cu atît mai mult alcool ecuatorial, cu cît mai mic va fi reactivul și cu cît mai mici sînt substituenții din poziția β. Alcoolul axial se va forma preferențial atunci cînd criptobaza și substituenții din poziția β sînt mari :



[7.204]

Deoarece gruparea butil din 4-*terț*-butilciclohexanonă ocupă de preferință poziția ecuatorială, se poate folosi această cetonă pentru a studia influența mărimii reactivului asupra raportului celor doi stereoizomeri în produsul de reacție.

Determinarea randamentului steric la reducerea 4-terț-butilciclohexanonei (experiență de grup).

Se reduc cîte 0,01 moli cetonă după următoarele metode :

Reducerea Meerwein-Ponndorf-Verley (D.7.3.1)
Reducerea cu $LiAlH_4$ (D.7.3.4)
Reducerea cu $NaBH_4$ în izopropanol și în metanol (D.7.3.4)
Reducerea catalitică cu PtO_2 în acid acetic glacial și cu nichel Raney în metanol (D. 4.5.1)

Amestecul de izomeri obținut de fiecare dată se separă cromatografic pe oxid de aluminiu (vezi A.2.6.2). În diferitele fracții ale eluatului se determină gravimetric cantitatea de alcool după evaporarea solventului. Compoziția produsului de reacție se poate determina și prin cromatografie de gaze, spectroscopic de rezonanță magnetică nucleară sau spectroscopic în infraroșu.

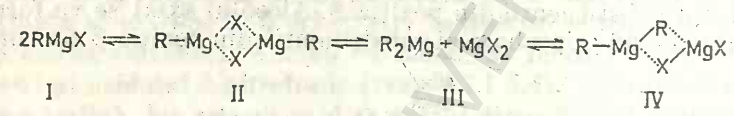
7.3.6. Reacţii cu derivaţi metaloorganici

Analog cu hidrurile metalice se pot folosi drept criptobaze în reacţiile cu derivaţii carbonilici şi metal-alchilii. Cele mai des folosite combinaţii metaloorganice în asemenea reacţii, sînt aşa-numiţii compuşi Grignard, ce derivă de la magneziu. Metoda cea mai importantă pentru obţinerea lor este reacţia halogenurilor de alchil sau aril (RX) cu magneziul metalic, care se formulează în mod obişnuit astfel:

$$R{-}X + Mg \longrightarrow R{-}Mg{-}X \qquad [7.205]$$

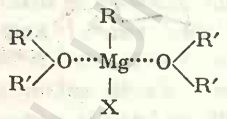
Această reacţie se efectuează de obicei în eter etilic anhidru, sînt însă utilizabili şi alţi solvenţi nucleofili care nu posedă hidrogen activ, de exemplu eterii superiori (dibutileterul, anisolul, tetrahidrofuranul).

Structura reactivului Grignard, ce nu este încă elucidată în toate amănuntele ei, depinde în principiu de concentraţie şi de solvent. Un rol important îl joacă echilibrele:



I II III IV [7.206]

Solventul nucleofil este legat prin complexare de atomii de magneziu:



[7.207]

Poziţia echilibrului [7.206] depinde de concentraţie şi de natura solventului. În soluţii eterice de concentraţii reduse predomină forma I (vezi [7.206]). În tetrahidrofuranul (mai puternic bazic) pare să predomine forma II, pe cînd în trietilamina există exclusiv forma III. În dioxan există în soluţie, după precipitarea halogenurii de magneziu insolubile în solvent, doar dialchilmagneziu.

În studiul ce urmează al reacţiilor cu derivaţi Grignard vom folosi în formulele scrise din motive de simplitate şi pentru generalizare numai forma I.

Viteza de reacţie la halogenurile de alchil în reacţia [7.205] scade de la iodură la clorură, la cloruri însă se obţin randamente mai bune decît la bromuri şi ioduri. Dintre derivaţii halogenaţi aromatici reacţionează în general numai bromurile şi iodurile.

Legătura carbon-magneziu este puternic polară, atomul de carbon purtînd sarcină parţială negativă (de ce?). De aceea derivaţii Grignard sînt nişte reactanţi nucleofili, care reacţionează uşor cu substraturi electrofile. Cele mai importante sînt:

a) combinaţiile care conţin hidrogen activ

b) halogenuri de alchil

c) halogenuri de metale

d) combinaţii cu legături duble polare (de exemplu derivaţii carbonilici).

a) Derivații Grignard reacționează cu substanțele care *conțin hidrogen activ* (apă, alcooli, fenoli, acizi organici, mercaptani, amine primare și secundare, amide, acetilene și alte combinații C—H-acide), formîndu-se hidrocarburi:

$$R—Mg—Y + HX \longrightarrow RH + X—Mg—Y \qquad [7.208]$$

Această reacție poate fi folosită pentru determinarea cantitativă a hidrogenului activ, introducîndu-se iodura de metilmagneziu ca derivat Grignard și determinînd volumetric metanul rezultat (ZEREVITINOV).

Reacția se pretează de asemenea la obținerea derivaților Grignard care în mod normal (conform [7.205]) sînt greu sau deloc accesibili (pirolul, acetilena etc.):

$$HC\equiv C—H + CH_3—MgX \longrightarrow HC\equiv C—MgX + CH_4 \qquad [7.209]$$

La fel și reacția acidului fenilacetic cu clorura de izopropilmagneziu, cînd se obține reactivul Ivanov, constituie o reacție de acest tip:

$$C_6H_5—CH_2—COOH + 2i\text{-}C_3H_7—MgCl \longrightarrow C_6H_5—\underset{\displaystyle MgCl}{\underset{|}{CH}}—C\begin{matrix}=O\\ \diagdown\\ OMgCl\end{matrix} + 2C_3H_8 \qquad [7.210]$$

b) Cu *halogenuri de alchil*, compușii Grignard dau o reacție analoagă sintezei Würtz, rezultînd hidrocarburi:

$$R—Mg—X + X—R' \longrightarrow R—R' + MgX_2 \qquad [7.211]$$

Foarte ușor reacționează în acest mod terț-alchilhalogenurile, alil- și benzilhalogenurile (de ce?). Cînd aceasta este o reacție secundară la obținerea derivaților Grignard [7.205] deranjează.

c) Compușii Grignard reacționează cu *halogenuri de metale* mai nobile decît magneziul, substituindu-se halogenul cu grupări alchilice, de exemplu:

$$2RMgX + CdCl_2 \longrightarrow R_2Cd + MgX_2 + MgCl_2 \qquad [7.212]$$

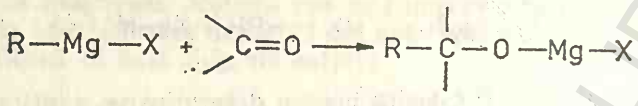
În cazul halogenurilor de argint și cupru (II) reacția are loc cu separare de argint respectiv cupru metalic, formîndu-se de asemenea hidrocarburi:

$$2RMgX + 2AgBr \longrightarrow R—R + MgX_2 + MgBr_2 + 2Ag \qquad [7.213]$$

Reacția [7.212] este importantă pentru obținerea altor derivați metaloorganici. La scară industrială se obțin în acest mod din tetraclorură de siliciu, alchilclorsilani, produși de plecare pentru sinteza siliconilor.

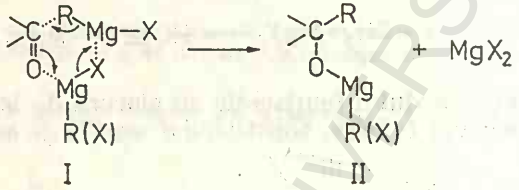
d) *Reacţiile reactivilor Grignard cu derivaţi carbonilici.*

Derivaţii Grignard fiind reactivi nucleofili, ei vor fi capabili să se adiţioneze la gruparea carbonilică electrofilă:



[7.214]

La reacţie participă de regulă 2 moli de reactiv şi un mol de cetonă. Mecanismul nu este încă elucidat în toate detaliile, însă este cel mai evident reprezentat prin formularea unei stări de tranziţie ciclice. Capacitatea nucleofilă a derivatului organo-magnezian în starea de tranziţie ciclică este mărită prin influenţa celei de a doua molecule de reactiv Grignard:

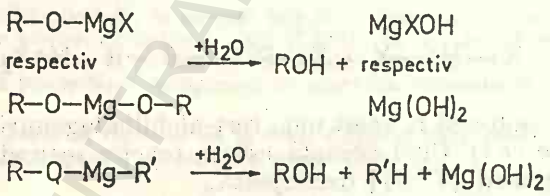


[7.215]

I II

În formulele I şi II s-a notat R(X) pentru a se reprezenta faptul că în starea de tranziţie ciclică poate participa atît RMgX cît şi MgX_2. Prin aceasta însă viteza de reacţie este micşorată, dar reacţiile concurente conform [7.220] şi [7.221] sînt reduse.

În fine, alcoxidul de magneziu format se scindează ulterior hidrolitic cu apă:

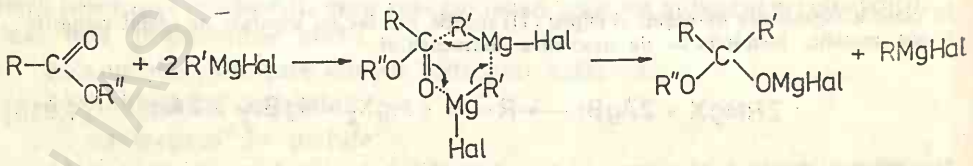


[7.216]

Pe această cale se pot obţine: din formaldehidă — alcooli primari, din alte aldehide — alcooli secundari, din cetone — alcooli terţiari, iar din bioxid de carbon — acizi carboxilici.

A se formula aceste reacţii!

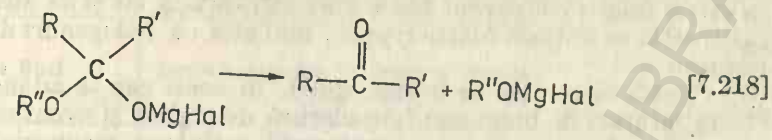
Derivaţii acizilor carboxilici (esteri, anhidride şi halogenuri) reacţionează întîi în mod analog [7.215]:



I II

[7.217]

Aductul II trebuie conceput ca sarea unui semiacetal, care este instabilă (de ce?) și se descompune într-o cetonă și o moleculă de alcoxid:



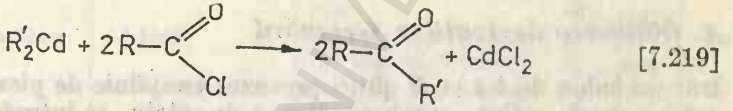
[7.218]

Cetona formată reacționează apoi mai departe cu reactivul Grignard conform [7.215] trecînd în alcool terțiar.

Care este produsul final al reacției cu esteri formici?

Conform seriei de activități carbonilice [7.3], o cetonă reacționează mai repede cu un derivat Grignard decît un ester. Din această cauză nu se pot izola cetonele care se formează intermediar.

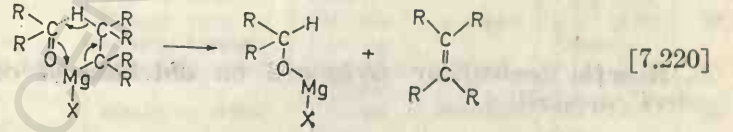
Dacă în schimb se folosesc clorurile de acid drept componentă carbonilică, se poate izola în condiții speciale și cetona (de ce?). Rezultate mai bune dau în această sinteză de cetone derivații cadmiu-organici, deoarece reactivitatea lor este încă exact suficientă pentru a ataca clorurile acide, în timp ce cetonele rămîn nemodificate:



[7.219]

Analog reacției cu grupările carbonilice, derivații Grignard se comportă la fel și față de alte legături duble polare, de exemplu $-C\equiv N$, $>C=N-$, $>C=S$, $-N=O$. A se formula produșii de reacție! Legăturile duble $C=C$ reacționează numai atunci cînd sînt polarizate printr-o grupare carbonilică conjugată (în adiție 1,2 și 1,4).

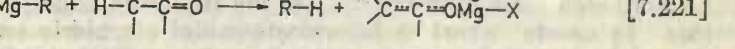
Reacții secundare apar în reacțiile Grignard mai ales atunci, cînd starea de tranziție ciclică (I din [7.215]) nu este posibilă din motive sterice. În cazul derivaților carbonilici sau reactivilor Grignard cu grupări voluminoase, în complexul ciclic are loc numai o singură moleculă de derivat organo-magnezian. În asemenea cazuri se transferă deseori la gruparea carbonilică în locul restului alchilic un ion de hidrură (mai mic), aceasta reducîndu-se, iar derivatul Grignard trecînd în olefină (reducerea Grignard):



[7.220]

Dacă reacția reactivilor Grignard impiedicați steric se efectuează însă în prezența bromurilor de magneziu, atunci se poate forma starea ciclică de tranziție normală conform [7.215] (din cauza volumului mai mic al $MgBr_2$) și astfel reducerea [7.220] este mult micșorată.

Dacă derivatul Grignard împiedicat steric nu posedă un atom de hidrogen în β, nu este posibilă o reducere [7.220]. În acest caz reacția decurge cu formare de enolat de Mg al derivatului carbonilic



[7.221]

Asemenea reactivi Grignard pot fi utilizați în condensări de esteri ca agenți puternic bazici de condensare (vezi [7.153]).

Cîteva indicații privind efectuarea reacțiilor Grignard: Reacția Grignard este puternic influențată de apă și alcool (de ce?) Trebuie avut grijă ca eterul folosit ca solvent să fie liber atît de apă cît și de alcool; în acest caz reacția se inițiază foarte repede, mai ales cu halogenuri de alchil inferioare.

Cîteodată reacția se inițiază greu. În acest caz se adaugă la soluție cîteva picături de brom sau tetraclorură de carbon și eventual se și încălzește ușor. De asemenea se recomandă activarea magneziului cu puțin iod (încălzirea scurtă a unui grăunte de iod cu șpanul uscat de magneziu pe flacără), sau adăugarea unei cantități mici de bromură de magneziu anhidră.

Derivații Grignard sînt sensibili la oxigen. Însă „perna" de vapori de eter de deasupra soluției îi protejează în mod normal suficient față de oxidare. Eventual se poate lucra și în atmosferă de gaz inert. De ce nu se pretează bioxidul de carbon pentru aceasta?

Mod de lucru general pentru obținerea alcoolilor și acizilor carboxilici prin intermediul derivaților Grignard (tabelul 7.222).

A. Obținerea derivaților Grignard

Într-un balon de 1 l cu 3 gîturi prevăzut cu pîlnie de picurare, agitator și refrigerent de reflux cu tub de clorură de calciu, se introduc 0,5 moli șpan de magneziu peste care se toarnă 50 ml eter absolut și apoi se tratează cu aproximativ 1/20 din totalul de 0,5 moli halogenură de alchil, respectiv aril, sub agitare. Startul reacției se observă prin apariția unei ușoare turbulențe și încălzirea eterului. În caz că nu s-ar iniția reacția, se adaugă la amestecul de reacție 0,5 ml brom sau cîteva picături de tetraclorură de carbon și se încălzește ușor. După ce s-a pornit reacția se adaugă în picături și sub agitare restul de halogenură de alchil respectiv aril, dizolvată în 125 ml eter absolut, astfel încît să fiarbă eterul ușor. Dacă reacția devine prea violentă, se răcește balonul cu apă. Spre sfîrșitul adăugării se încălzește pe o baie de apă pînă la fierbere ușoară pînă ce practic se dizolvă tot magneziul (cca 30 minute).

B. Reacția derivaților Grignard cu aldehide și cetone respectiv esteri carboxilici

În soluția de reactiv Grignard obținută din 0,5 moli halogenură se adaugă în picături și sub agitare 0,4 moli din derivatul carbonilic (însă 0,2 moli eter, de ce?) în volum egal de eter. După ce se termină adăugarea, se încălzește sub agitare încă 2 ore pe baia de apă, se răcește, apoi se hidrolizează prin adaos de 50 g gheață mărunțită și în final se adaugă exact atît acid clorhidric 1 : 1, cît este necesar pentru a redizolva precipitatul format. La obținerea alcoolilor terțiari are loc în aceste condiții uneori deshidratare. În aceste cazuri se înlocuiește acidul clorhidric cu soluție saturată apoasă de clorură de amoniu. Stratul eteric se separă, iar faza apoasă se mai extrage încă de două ori cu eter. Extractele reunite se spală cu leșie bisul-

Tabelul 7.222

Alcooli și acizi carboxilici prin intermediul derivaților Grignard.

Produs final	Derivat carbonilic	Derivat Grignard	Constante fizice	Randament %
Pentanol-(2)	Aldehidă acetică	Bromură de propil magneziu	*p.f.* 119°C n_D^{20} 1,4053	35
Octanol-(2)	Aldehidă acetică	Bromură de hexil-magneziu	$p.f._{.10}$ 74°C n_D^{20} 1,4245	45
Etilizopropil-carbinol	Aldehidă izobutirică	Bromură de etil-magneziu	*p.f.* 127°C n_D^{20} 1,4175	68
Benzilizopropil-carbinol	Aldehidă izobutirică	Clorură de benzil-magneziu	$p.f._{.15}$ 118°C n_D^{25} 1,5091	75
Triclormetil-fenil-carbinol	Cloral [1])	Bromură de fenil-magneziu	$p.f._{.12}$ 145°C *p.t.* 37°C	70
Etilfenil-carbinol	Benzaldehidă	Bromură de etil-magneziu	$p.f._{.15}$ 107°C n_D^{20} 1,5257	78
Dimetiletil-carbinol [2])	Acetonă	Bromură de etil-magneziu	*p.f.* 102°C n_D^{20} 1,4042	60
Dimetilizopropil-carbinol	Acetonă	Clorură sau bromură de izopropil-magneziu	*p.f.* 118°C n_D^{20} 1,4176	70
Metildietil-carbinol	Metiletilcetonă	Bromură de etil-magneziu	*p.f.* 122°C n_D^{20} 1,4186	67
Difenilmetil-carbinol [3])	Acetofenonă	Bromură de fenil-magneziu	$p.f._{.12}$ 155°C *p.t.* 90°C (eter)	80
1-Fenil-3,4-dihidronaftalină [4])	α-Tetralonă	Bromură de fenil-magneziu	$p.f._{.18}$ 178°C n_D^{20} 1,6297	60
Trietil-carbinol [5])	Esterul dietilic al acidului carbonic	Bromură de etil-magneziu	*p.f.* 136°C n_D^{20} 1,4261	80
Dietilmetil-carbinol	Esterul etilic al acidului acetic	Bromură de etil-magneziu	*p.f.* 122°C n_D^{20} 1,4186	67
Dipropil-etilcarbinol	Esterul etilic al acidului propionic	Bromură de propil-magneziu	$p.f._{.17}$ 77°C n_D^{20} 1,4439	58
Dietilpropil-carbinol	Esterul etilic al acidului butiric	Bromură de etil-magneziu	$p.f._{.40}$ 80°C n_D^{20} 1,4300	61
Trifenil-carbinol	Esterul etilic al acidului benzoic	Bromură de fenil-magneziu	*p.t.* 162°C (benzen)	75
Acid trimetil-acetic (acid pivalic)	Bioxid de carbon	Clorură de *t*-butil-magneziu	$p.f._{.20}$ 78°C *p.t.* 35°C	63
Acid benzoic	Bioxid de carbon	Bromură de fenilmagneziu	*p.t.* 122°C (apă)	90
Acid fenil-acetic [6])	Bioxid de carbon	Clorură de benzil-magneziu	$p.f._{.12}$ 144°C *p.t.* 76°C	79
Acid α-naftoic	Bioxid de carbon	Bromură de naftil-magneziu	*p.t.* 160°C (acid acetic 30%)	80

[1]) vezi anexa de reactivi.
[2]) Soluția eterică nu se spală, se usucă pe carbonat de potasiu.
[3]) La distilare se formează ca produs principal 1,1-difeniletilena; vezi tabelul 3.26.
[4]) După distilarea eterului se încălzește reziduul cu 20 ml anhidridă acetică 20 minute pe baia de apă și apoi se distilă.
[5]) Se folosesc 0,75 moli de derivat Grignard per 0,2 moli ester.
[6]) Se introduce bioxidul de carbon la −20°C.

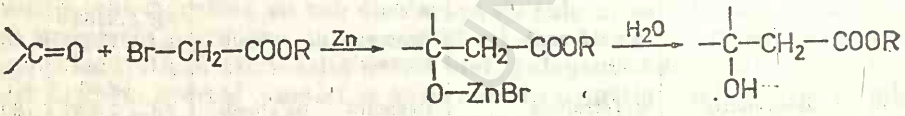
fitică saturată, cu soluție de bicarbonat și cu puțină apă. După uscarea pe sulfat de sodiu se distilă eterul și reziduul se fracționează sau se recristalizează.

C. Reacția derivaților Grignard cu bioxid de carbon

Soluția de reactiv Grignard se răcește la —5°C și se introduce apoi un curent puternic de CO_2 uscat, astfel încît temperatura să nu depășească 0°C. Cînd nu se mai observă reacție exotermă, se mai introduce încă o oră bioxid de carbon și se descompune apoi ca la punctul B cu gheață și acid clorhidric, faza eterică separată se usucă cu sulfat de magneziu și se îndepărtează solventul. Reziduul se distilă la vid, respectiv se recristalizează repede din apă fierbinte, eventual cu adaos de puțin acid clorhidric.

Obținerea *acidului tropic* din reactiv Ivanov [7.210] și paraformaldehidă (a se formula reacția !) : BLICKE, F.F., REFFELSON, H., BARNA, B., *J. Amer. Chem. Soc.*, 74 (1952), 253.

Analoagă cu reacția Grignard este *sinteza Reformatski*, în care reacționează esterii α-halogenați cu cetone sau aldehide, în prezența zincului metalic :



[7.223]

Combinația zincorganică formată intermediar este mult mai puțin reactivă decît derivatul magnezian analog, nemaireacționînd cu gruparea ester-carbonilică mai puțin reactivă, ci numai cu grupările carbonilice din aldehide, respectiv cetone.

Scopul reacției Reformatski este de obicei sinteza esterilor α, β-nesaturați, care se formează ușor prin deshidratarea β-hidroxiesterilor, cîteodată chiar și în timpul reacției.

Obținerea *etilesterului β-fenil-β-hidroxipropionic* din ester bromacetic și benzaldehidă : HAUSER, Ch. R., BRESLOV, D. S., „Org. Syntheses", Coll. Vol. III (1955), 408.

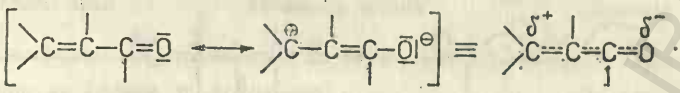
Obținerea *metilesterului 4-ceto-7-metil-octanic* din clorură de monometilester succinic cu derivați cadmiuorganici : CASON, J., PROUT, F.S., „Org. Syntheses", Coll. Vol. III (1955), 601.

Despre importanța altor derivați metaloorganici a se informa din manuale !

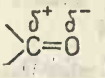
7.4. Reacțiile derivaților carbonilici vinilogi

Legătura dublă C=C poate să reacționeze analog grupării carbonilice cu reactivi nucleofili, atunci cînd se află în poziție α, β față de o grupare

carbonilică sau o grupare carbonil-analoagă. Electronii sînt delocalizați în aceste cazuri peste întregul sistem nesaturat, vezi [C. 40]:

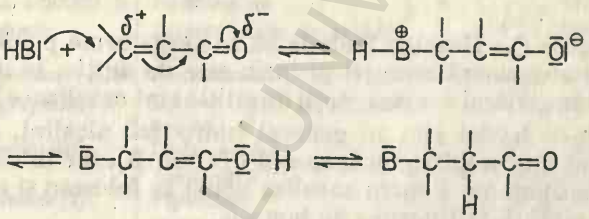


[7.224]

vezi 

Proprietățile atomului de carbon din gruparea carbonilică se transferă practic integral la atomul de carbon β, respectiv atunci cînd există mai multe legături duble conjugate, la atomul de carbon terminal din sistemul conjugat. Acest transfer de proprietăți se numește vinilogie, iar derivații corespunzători, vinilogi (vinil omologii derivatului carbonilic corespunzător [1]).

Atomul de carbon terminal al sistemului vinilog poate deci reacționa în mod asemănător cu bazele, ca și însuși atomul de carbon carbonilic:



[7.225]

Ca rezultat al reacției se adiționează partenerul nucleofil la legătura dublă C=C.

Combinațiile cu legătură dublă activată se aranjează în următoarea ordine a descreșterii reactivității: aldehide α, β-nesaturate > cetone α, β-nesaturate > nitrili α, β-nesaturați > esteri carboxilici α, β-nesaturați > amide α, β-nesaturate.

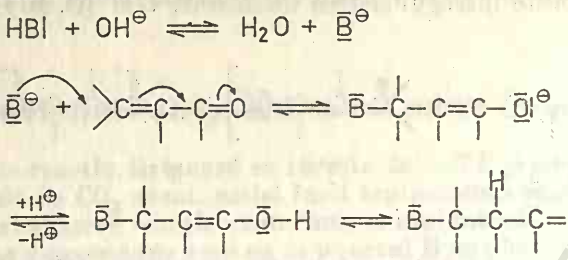
Reprezentanți importanți din această clasă de substanțe sînt: acroleina, metilvinilcetona, acrilonitrilul [2] și esterii acrilici. Dacă aceste substanțe sînt substituite cu grupări alchilice sau arilice, reactivitatea lor este întotdeauna mai mică decît la substanțele de bază. (A se compara cu situațiile analoage la aldehide, cetone și acizi carboxilici!).

Substanțele active sînt, ca și la derivații carbonilici, atît cele cu o pereche de electroni liberi (de exemplu amoniac, amine, alcooli, fenoli, mercaptani, unii acizi minerali), cît și combinațiile C—H-acide (acid cianhidric, aldehide, cetone, derivați β-dicarbonilici și analogii lor). Reacțiile din prima grupă sînt catalizate atît de alcalii (activarea bazei) cît și de acizi (activarea derivatului carbonilic vinilog).

[1]) Asemănător, pot să transfere și sisteme aromatice efectele electronice. Atunci se vorbește de „fenilogie".

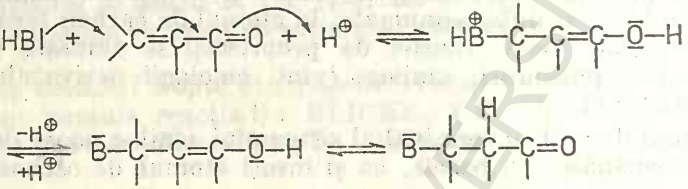
[2]) Adițiile la acrilonitril se numesc cianetilări.

Cataliză bazică:



[7.226]

Cataliză acidă:



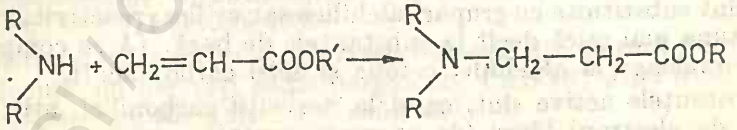
[7.227]

Combinaţiile C—H-acide trebuie să se transforme printr-o reacţie de deprotonizare anterioară reacţiei propriu-zise de adiţie, în anioni capabili de adiţii. Deci în general aceste reacţii de adiţie sînt catalizate bazic ([7.226]).

Catalizatorii bazici sînt în general hidroxizii alcalini, alcoxizii alcalini, hidroxidul de benziltrimetilamoniu (Triton B), iar în cazul sistemelor reactive şi trietilamina. Pentru cataliza acidă se folosesc şi acidul sulfuric, acidul acetic glacial, trifluorura de bor ş.a.

7.4.1. Adiţii de amine la derivaţii carbonilici α, β-nesaturaţi

Aminele se adiţionează relativ uşor la derivaţii carbonilici α, β-nesaturaţi şi nitrili, de exemplu:



[7.228]

Amoniacul şi aminele alifatice sînt suficient de bazice pentru a se putea adiţiona în condiţii blînde şi fără catalizatori. În schimb la amine aromatice trebuie să se lucreze la temperaturi peste 100°C şi cu catalizatori acizi. La amine alifatice primare adiţia conduce, în funcţie de condiţii stoechiometrice şi de temperatură, la mono- şi la bisaduct. A se formula aceste reacţii! În cazul amoniacului însă se obţin monoaducţi în randamente utile numai în condiţii speciale.

Tabelul 7.229

Adiția aminelor la derivați carbonilic vinilogi

Produs final	Substanța inițială	Varianta	Constante fizice	Randament %
Esterul etilic al acidului β-metil-propionic	Metilamină Esterul etilic al acidului acrilic	A	$p.f._{17}$ 65°C n_D^{22} 1,4218	42
Metilamino-bis-(ester etilic al acidului β, β′-propionic)	Esterul etilic al acidului acrilic Metilamină	A	$p.f._3$ 122°C n_D^{20} 1,4411	80
β-Metilamino-propionitril	Metilamină Acrilonitril	A	$p.f._{16}$ 74°C n_D^{15} 1,4342	75
Metilamino-bis-(β,β′-propionitril)	Metilamină Acrilonitril	A	$p.f._5$ 138°C n_D^{20} 1,4606	80
Esterul etilic al acidului β-piperidino-propionic	Piperidină Esterul etilic al acidului acrilic	A	$p.f._{17}$ 116°C n_D^{20} 1,4548	80
β-Piperidino-propionitril	Piperidină Acrilonitril	A	$p.f._{18}$ 115°C n_D^{20} 1,4697	90
Esterul etilic al acidului β-benzil-aminopropionic	Benzilamină Esterul etilic al acidului acrilic	A	$p.f._2$ 134°C n_D^{20} 1,5060	85
Benzilamino-bis-(esterul etilic al acidului β,β′-propionic)	Benzilamină Esterul etilic al acidului acrilic	A	$p.f._1$ 170°C n_D^{23} 1,4941	80
β-Dietilamino-propionitril	Dietilamină Acrilonitril	A	$p.f._{13}$ 84°C n_D^{20} 1,4353	85
4-Piperidino-butanonă-(2)	Piperidină Metilvinilcetonă	A	$p.f._{11}$ 101°C n_D^{20} 1,4630	80
Esterul etilic al acidului β-anilino-propionic	Anilină Esterul etilic al acidului acrilic	B	$p.f._2$ 146°C n_D^{20} 1,5313	50
Esterul metilic al acidului β-(p-toluidino)-propionic	*p*-Toluidină Esterul metilic al acidului acrilic	B	$p.f._6$ 150°C *p.t.* 60°C (benzen/eter de petrol)	50
β-Anilino-propionitril	Anilină Acrilonitril	B	$p.f._6$ 160°C *p.t.* 49°C (alcool/apă)	80
β-(p-anisidino-propionitril)	*p*-Anisidină Acrilonitril	B	$p.f._{21}$ 221°C *p.t.* 64°C (alcool/apă)	70

Mod de lucru general pentru adiția aminelor la derivați carbonilici vinilogi (tabelul 7.229).

Atenție! **Cei mai mulți derivați carbonilici vinilogi sînt toxici sau lacrimogeni. Nișă !**

A. Amine alifatice

Într-un balon de 500 ml cu 3 gîturi prevăzut cu agitator, pîlnie de picurare, refrigerent de reflux și termometru în interior se dizolvă 1,1 moli din amina

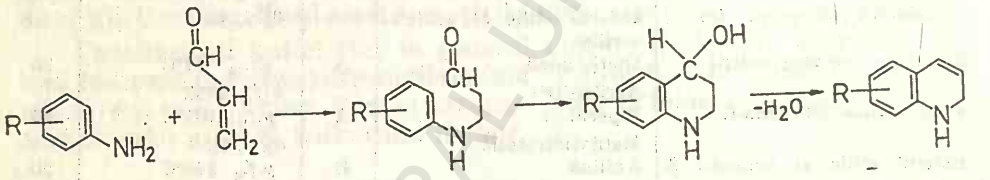
alifatică respectivă în 150 ml etanol. La această soluție se picură sub agitare 1 mol din derivatul carbonilic α,β-nesaturat proaspăt distilat, temperatura interioară menținîndu-se sub 30°C. Dacă se urmărește obținerea unui bis-aduct al aminei, se folosesc 2,5 moli din componenta carbonilică.

În cazul monoadițiilor la acrilonitril respectiv metilvinilcetonă, amestecul de reacție se lasă să stea peste noapte, iar la monoadiții la ester acrilic se lasă 24 de ore în repaus. Pentru sinteza bis-aducților se dublează timpul de reacție. Se distilă apoi în vid.

B. Amine aromatice

Într-un balon cu fund rotund prevăzut cu refrigerent de reflux se fierb 12 ore la reflux 0,5 moli amină aromatică, 0,5 moli din derivatul α, β-nesaturat proaspăt distilat și 20 ml acid acetic glacial și apoi se distilă la vid.

Adiția catalizată acid a aminelor aromatice la aldehide α, β-nesaturate sau cetone se realizează și la *sinteza chinolinelor după* SKRAUP ([7.230]) respectiv DOEBNER-MILLER. Derivații carbonilici α, β-nesaturați nu se introduc ca atare, ci se prepară întîi în reacție (de ex. acroleina din glicerină, aldehida crotonică din paraaldehidă). După adiția aminei urmează o condensare aldehidică, catalizată acid, cu nucleul aromatic (vezi D.5.1.7.5), obținîndu-se dihidrochinolina :



[7.230]

Aceasta se dehidrogenează apoi la chinolină (SKRAUP), respectiv se disproporționează la derivatul tetrahidrochinolinic și chinolinic (DOEBNER-MILLER ; a se formula !).

Pentru oxidarea dihidrochinolinei se folosește în sinteza Skraup de obicei nitrobenzenul corespunzător aminei folosite. Ca agent de dehidrogenare se pretează și pentoxidul de arsen, clorura ferică ș.a.

Mod de lucru general pentru obținerea chinolinelor după Skraup (tabelul 7.231).

Într-un balon de 500 ml cu 3 gîturi, prevăzut cu agitator, termometru în interior, pîlnie de picurare și refrigerent de reflux se introduc 0,4 moli amină aromatică, 1,3 moli glicerină anhidră și 0,47 moli pentoxid de arsen și se încălzesc sub agitare la cca 140°C. Apoi se introduce cca jumătate din totalul de 110 g de acid sulfuric concentrat în porțiuni mari prin pîlnia de picurare, iar restul se adaugă în picături după ce s-a dizolvat precipitatul ini-

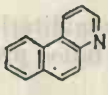
țial format. Amestecul se mai menține 4 ore la 150—155°C, iar după răcire se toarnă în 1 l apă și se lasă să stea peste noapte. Se filtrează, iar soluția acidă se alcalinizează sub agitare puternică cu hidroxid de sodiu concentrat adăugat în picături.

Amestecul alcalin se antrenează cu vapori de apă în cazul produșilor lichizi, iar distilatul se extrage de cîteva ori cu eter. Se usucă pe hidroxid de potasiu, se evaporă eterul și se distilă la vid pe o coloană Vigreux de 20 cm.

În cazul substanțelor solide se usucă produsul brut în exicatorul de vid și apoi se precipită clorhidratul prin introducerea de acid clorhidric gazos în soluția acestui produs în acetonă. După filtrare se dizolvă în apă, se fierbe cu cărbune, se filtrează, iar baza se pune din nou în libertate și se filtrează. În final se recristalizează din apă/alcool.

Tabelul 7.231

Sinteza chinolinei după Skraup

Produs final	Substanță inițială	Constante fizice	Randament %	Observații
Chinolină	Acetanilidă [1])	$p.f._{14}$ 112°C n_D^{20} 1,6218	50	În loc de As_2O_5 se folosesc 0,25 moli de nitrobenzen ca oxidant
6-Nitro-chinolină	*p*-Nitroanilină	*p.t.* 151°C (alcool/apă)	50	
1-Aza-fenantren	2-Naftilamină	*p.t.* 93°C (ligroină)	50	

[1]) Se hidrolizează în decursul reacției la anilină.

7.4.2. Adiția de apă, acizi hidrohalogenați, hidrogen sulfurat, alcooli și mercaptani la derivați carbonilici α,β-nesaturați

Adiția alcoolilor la legături duble activate reușește în prezența catalizatorilor acizi și (mai des) alcalini:

$$ROH + CH_2{=}CH{-}COOR' \longrightarrow RO{-}CH_2{-}CH_2{-}COOR' \qquad [7.232]$$

În același mod se poate adiționa și apa, cînd se formează fie derivați β-hidroxilici sau dietileterii β, β'-disubstituiți corespunzători. A se formula reacția!

Adiția hidrogenului sulfurat și a mercaptanilor decurge mai ușor decît cea a apei și alcoolilor, deoarece nucleofilicitatea combinațiilor cu sulf este mai mare. Astfel, metilmercaptanul reacționează cu acroleina chiar fără catalizator (adaosul de acetat de Cu(II) servește aici ca inhibitor de polimerizare).

Adiția de acid hidrohalogenat conduce la derivați β-halogenocarbonilici și nu are loc în acest caz conform regulei lui Markovnikov. A se explica aceasta!

Obținerea β-metilmercapto-propionaldehidei prin adiția metilmercaptanului la acroleină [1].

Atenție! A se respecta indicațiile date în D.2.5.5 pentru manevrarea mercaptanilor. Acroleina este puternic lacrimogenă.

Într-un balon de 500 ml cu două gîturi prevăzut cu tub de introducere a gazului și refrigerent cu reflux cu tub de evacuare a gazului se încălzește atent, introducînd concomitent un curent slab de azot, 0,28 moli de sulfat de *S*-metil-izotiuroniu [2] cu 110 ml hidroxid de sodiu 5N. Metilmercaptanul gazos format se trece printr-un vas spălător gol, legat invers, apoi un vas spălător cu acid sulfuric diluat (1 volum acid sulfuric concentrat, 2 volume apă), un turn de uscare cu clorură de calciu și de aici într-un balon cu 3 gîturi prevăzut cu agitator, termometru în interior, tub de introducere a gazului și tub de evacuare a gazului. În acest balon se găsesc 0,5 moli de acroleină proaspăt distilată și 0,25 g acetat de Cu(II). Temperatura de reacție se menține la 35—40°C (răcire pe baie de gheață). După cca 90 de minute s-a descompus tot sulfatul de tiuroniu și reacția este terminată. Se fracționează apoi la vid pe o coloană Vigreux scurtă. $p.f._{11} = 53°C$; $n_D^{20} = 1{,}4850$; randament = 60%.

Mod de lucru general pentru adiția acizilor hidrohalogenați la derivații carbonilici vinilogi (tabelul 7.233).

În absența umidității se introduce acid clorhidric uscat în 0,2 moli de derivat carbonilic vinilog proaspăt distilat, răcit într-un amestec de gheață și sare cca −10°C.

Tabelul 7.233

Adiția acizilor halogenați la derivați carbonilici vinilogi

Produs final	Produși de plecare	Constante fizice	Randament %
β-Clor-propionitril	Acrilonitril Acid clorhidric	$p.f._{20}$ 87°C n_D^{20} 1,4360	95
β-Brom-propionitril	Acrilonitril Acid bromhidric	$p.f._{25}$ 92°C n_D^{25} 1,4789	90
Esterul etilic al acidului β-clorpropionic	Esterul etilic al acidului acrilic Acid clorhidric	$p.f._{20}$ 80°C n_D^{20} 1,4254	80
Esterul metilic al acidului β-brom-propionic	Esterul metilic al acidului acrilic Acid bromhidric	$p.f._{18}$ 65°C n_D^{20} 1,4542	80
Esterul etilic al acidului β-brom-propionic	Esterul etilic al acidului acrilic Acid bromhidric	$p.f._{19}$ 78°C n_D^{18} 1,4569	90
Eterul metilic al acidului β-brom-izobutiric	Esterul metilic al acidului metacrilic Acid bromhidric	$p.f._{22}$ 76°C n_D^{20} 1,4551	80

[1] După PIERSON, E. ș.a., *J. Amer. Chem. Soc.*, *70* (1948), 1450.
[2] Preparare, vezi „Org. Syntheses", Coll. Vol. II (1943), 411.

Viteza de introducere este astfel reglată încît temperatura în balon să nu depășească −5°C. După consumarea cantității teoretice de gaz (control prin cîntărire !) balonul închis se lasă să stea peste noapte la 0°C. Amestecul de reacție se spală succesiv cu apă, soluție de bicarbonat de sodiu 10% și încă o dată cu apă, se usucă pe sulfat de magneziu și se distilă.

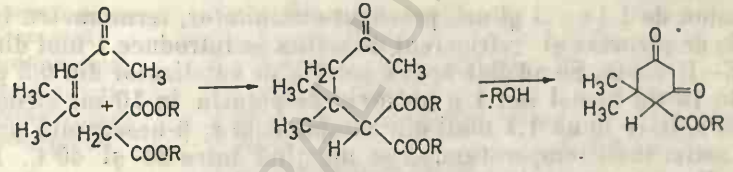
7.4.3. Adiția combinațiilor C — H-acide la derivați carbonilici vinilogi (adiția Michael)

O importanță preparativă deosebită prezintă adițiile combinațiilor C—H-acide la derivații carbonilici vinilogi în prezența catalizatorilor bazici. Reacțiile decurg net mai ales în cazul derivaților β-dicarbonilici (de ce?), însă și cu cetone și nitrili de tipul cianurii de benzil. Aceste reacții se denumesc adesea adiții Michael.

A se formula corespunzător cu [7.226], de exemplu, adiția esterului malonic la esteri acrilici în prezența alcoxidului de sodiu !

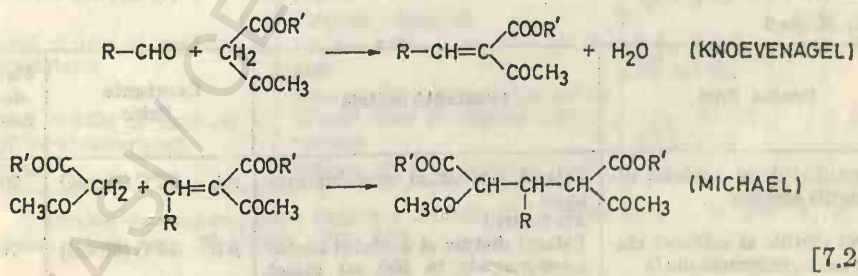
Dacă componenta C—H-acidă posedă mai mulți atomi de hidrogen activ, atunci se pot forma pe lîngă monoaduct și aducți superiori. Monoaductul se poate obține cu randament bun atunci cînd componenta C—H-acidă există în exces sau este diluată cu un solvent.

Situația se complică la reacțiile Michael de obicei prin aceea că, după adiție mai pot să aibă loc și reacții aldolice sau condensări Claisen; de exemplu cînd esterul malonic se tratează cu oxid de mesitil în prezența de cantități echimolare de alcoxid de sodiu. Această reacție este importantă pentru obținerea dihidrorezorcinelor:



[7.234]

Pe de altă parte, adiția Michael este deseori o reacție care urmează după condensările aldolice. Astfel, în condițiile reacției Knoevenagel (D.7.2.4), produșii α, β-nesaturați rezultați din derivații β-dicarbonilici și aldehide reacționează de multe ori cu o altă moleculă de derivat β-dicarbonilic în sensul unei reacții Michael, rezultînd derivatul alchiliden-bis-(β-dicarbonilic), de exemplu



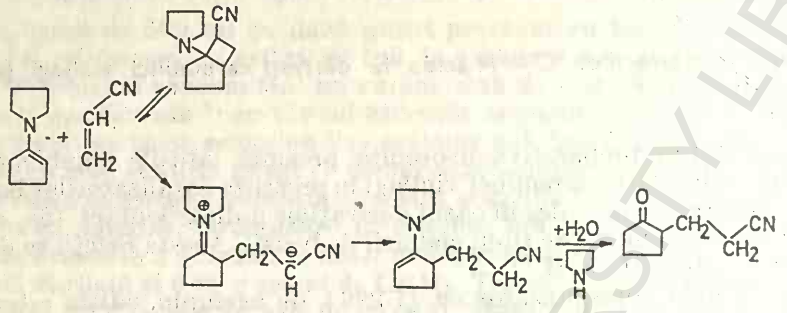
[7.235]

Această tendință este foarte puternică la formaldehidă.

În reacția aldehidelor și cetonelor, reacțiile secundare condiționate de catalizatori bazici se pot evita, dacă în locul combinației C—H-acide se folosește enamina corespunzătoare.

Din aldehid-enamine se formează de obicei derivați ciclobutanici stabili, distilabili fără descompunere, însă ciclobutanii rezultați din cetoenamine și olefine electrofile la temperaturi

mai mari se descompun din nou în componentele inițiale, care apoi se transformă în derivații aciclici favorizați din punct de vedere termodinamic (control termodinamic), vezi [7.236]. Formarea produșilor liniari este favorizată și în solvenți aprotici dipolari (vezi D.2.2.1). A se studia această influență asupra mecanismului de reacție!



[7.236]

Mod de lucru general pentru adiția Michael (tabelul 7.237).

Atenție! **Mulți derivați α, β-nesaturați sînt toxici și lacrimogeni. Nișă!**

Într-un balon de 1 l cu 3 gîturi, prevăzut cu agitator, termometru în interior, pîlnie de picurare și refrigerent de reflux se introduce 1 mol din componenta C—H-acidă. Se adaugă apoi o soluție de catalizator din 0,5 g sodiu dizolvat în 10 ml alcool sau 1 g hidroxid de potasiu în 10 ml alcool și se picură sub agitare bună 1,1 moli din componenta α, β-nesaturată proaspăt distilată, astfel încît temperatura să se mențină între 30 și 40°C. Pentru obținerea di-, tri- respectiv tetraaducților se folosesc corespunzător 2, 3 respectiv 4 moli din componenta α, β-nesaturată per mol combinație C—H-acidă. Dacă în combinația C—H-acidă există mai mult decît un atom de hidrogen acid și dacă se urmărește obținerea unui monoaduct, se folosesc

Tabelul 7.237:

Adiția Michael

Produs final	Substanță inițială	Constante fizice	Randament %
Esterul dietilic al acidului di-(cianoetil)-malonic	Esterul dietilic al acidului malonic Acrilonitril	*p.t.* 62°C (alcool)	90
Esterul dietilic al acidului cianoetil-acet-aminomalonic[1])	Esterul dietilic al acidului acetamino-malonic în 500 ml alcool Acrilonitril	*p.t.* 94°C (alcool)	70

[1]) Produs de plecare pentru *acidul glutamic* prin saponificare: ALBERTSON, N. F., ARCHER, S., *J. Amer. Chem. Soc.*, **67** (1945), 2043; și pentru *ornitină* prin hidrogenare și saponificare ulterioară; idem.

Tabelul 7.237 (continuare)

Prndus final	Substanță inițială	Constante fizice	Randament %
Esterul etilic al acidului monocianoetil-acetilacetic	Esterul etilic al acidului acetilacetic Acrilonitril	$p.f._2$ 121°C u_D^{25} 1,4446	60
2,2,5,5-Tetraciano-etilciclopentanonă	Ciclopentanonă în 200 ml benzen Acrilonitril	*p.t.* 176°C (dimetil-formamidă)	95
2-Cianoetil-2-etoxi-carbonil-ciclohexanonă	2-Etoxicarbonil-ciclohexanonă Acrilonitril	$p.f._{\cdot 02}$ 142°C n_D^{25} 1,4700	85
α,α-Dicianetilbenzil-cianură	Cianură de benzil în 250 ml alcool Acrilonitril	*p.t.* 70°C(alcool)	80
5-Acetil-5-etoxicarbonil-nonadionă-(2,8)	Esterul etilic al acidului acetilacetic Metilvinilcetonă	$p.f._1$ 160°C	80
3-Izopropil-3-etoxi-carbonil-heptandionă-(2,6)	Esterul etilic al acidului izopropilacetil-acetic Metilvinilcetonă	$p.f._1$ 130°C n_D^{18} 1,4825	65
Cianură de α-(γ-Oxobutil)-benzil	Cianură de benzil Metilvinilcetonă	$p.f._2$ 155°C	60
9-Hidroxi-decalonă-(2)	Ciclohexanonă Metilvinilcetonă	*p.t.* 148°C (metilciclohexan) sau sublimare la 115°C și 0,4 torr	30
2-(γ-Oxo-butil)2-etoxi-carbonilciclohexanonă	2-Etoxicarbonil-ciclohexanonă Metilvinilcetonă	$p.f._{0,5}$ 140°C n_D^{25} 1,4730	70
2-(γ-Oxobutil)-2-metil-ciclohexandionă-(1,3)	2-Metil-ciclohexandionă-(1,3) Metilvinilcetonă	$p.f._{0,1}$ 122°C n_D^{20} 1,4910	70
1-Cian-1-etoxicarbonil-2-fenil-pentanonă-(4)	Esterul etilic al acidului cianacetic Benzalacetonă în 100 ml eter	$p.f._1$ 175°C n_D^{20} 1,5107	70
1,2-Difenil-1-cian-pentanonă-(4)	Cianură de benzil Benzalacetonă în 100 ml eter	$p.f._1$ 184°C	80
Aldehidă 3,3-di(etoxicarbonil)-3-acetaminopropionică [2])	Esterul dietilic al acidului acetaminomalonic în 500 ml alcool Acrolceină	se prelucrează fără o purificare prealabilă	85
2-Etoxicarbonil-3-fenil-ciclohexen-(5)-onă-(1)	Esterul dietilic al acidului acetilacetic Aldehidă cinamică	$p.f._5$ 162°C n_D^{20} 1,5635	50
Esterul dietilic al acidului 2-acetil-glutaric	Esterul etilic al acidului acetilacetic Esterul etilic al acidului acrilic	$p.f._4$ 135°C n_D^{19} 1,4420	65
Esterul dietilic al acidului 2-*n*-butil-2-etoxicarbonil-glutaric	Esterul etilic al acidului *n*-butilmalonic Esterul etilic al acidului acrilic	$p.f._{0,1}$ 112°C n_D^{22} 1,4398	80

[2]) Produs de plecare pentru obținerea *triptofanului*: MOE, O. A., WARNER, D. T., *J. Amer. Chem. Soc.*, **70** (1948), 2763, 2765.

2 moli de combinație C—H-acidă per mol de componentă α, β-nesaturată. Trebuie avut grija ca reacția să pornească imediat după introducerea unei părți mici de combinație carbonilică viniloagă (creșterea temperaturii). Altfel trebuie adăugat mai mult catalizator. După ce s-a terminat adăugarea,

amestecul de reacție se lasă să stea peste noapte fără a fi agitat. Produșii solizi care se depun direct din soluția de reacție se filtrează, se spală cu apă și se recristalizează. În celelalte cazuri, se adaugă un volum aproximativ egal de clorură de metilen sau eter, se neutralizează cu acid acetic glacial și se spală cu apă. După ce se usucă pe sulfat de magneziu se distilă. În caz că s-a folosit un solvent miscibil cu apa (vezi tabelul 7.237), acesta se distilă înainte de prelucrare.

Dinitrilul succinic din acid cianhidric și acrilonitril: TERENTIEV, A. P. KOST, A. N., *Zh. obshch. Khim.*, **21** (1951), 1867.

β-(3-*indolil*)-*propionitrilul* din indol și acrilonitril: TERENTIEV, A.P., KOST, A.N., SMIT, V. A., *Zh. obsch. Khim.*, **26** (1956), 557.

Obținerea metil-bis-(dihidrorezorcinei) [1]

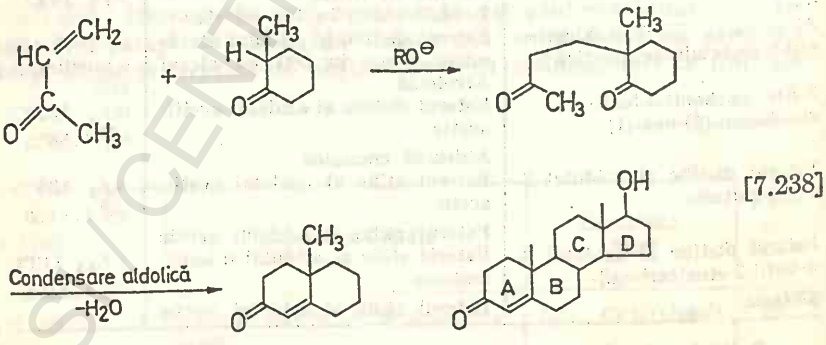
Se dizolvă 0,15 moli de dihidrorezorcină în 300 ml apă, se adaugă 0,12 moli soluție de formaldehidă și se încălzește cu atenție pînă la tulburarea soluției. Apoi se lasă să stea peste noapte la temperatura camerei, se filtrează și se spală cu apă. Randament cantitativ: *p.t.* 132°C.

Reacția analoagă cu 5,5-dimetil-dihidrorezorcină (dimedona) se folosește în analiza calitativă și cantitativă pentru identificarea respectiv determinarea formaldehidei și a altor aldehide.

Dimedona poate fi preparată prin scindarea cetonică a produsului obținut conform [7.234]: SHRINER, R. L., TODD, H. R., „Org. Syntheses", Coll. Vol. II (1943), 200.

Adiția Michael are o importanță preparativă extraordinară deoarece astfel se poate prelungi catena unei combinații cu cîțiva atomi de carbon într-o singură etapă de reacție.

Un exemplu instructiv este următorul:



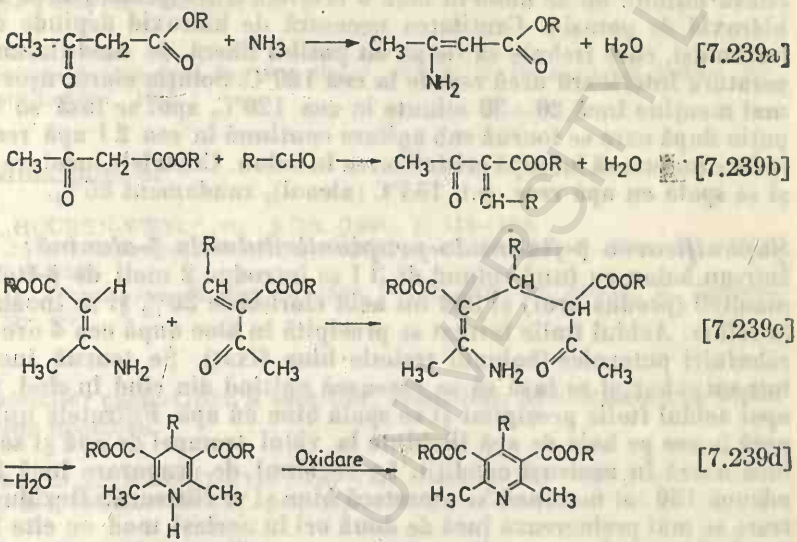
I II

Prin adiția metilvinilcetonei la 2-metil-ciclohexanonă-(1) cu ciclizare ulterioară prin condensare aldolică se obține o octalonă ([7.238], I), care posedă o grupare metil angulară. Se observă că această combinație conține

[1] STETTER, H., *Angew. Chem.*, **67** (1955), 784.

ciclurile A şi B ale steroizilor (vezi II). Deoarece adiţia Michael are o stereospecificitate ridicată ea va prezenta o importanţă deosebită pentru sinteza steroizilor; toate variantele cunoscute pînă acum conţin o adiţie Michael de tipul formulat.

Dacă esterul acetilacetic se trateazâ, după HANTZSCH, cu amoniac respectiv o amină primară şi o aldehidă, avem acces la seria dihidropiridinei, de exemplu:



Întîi se formează pe de o parte etilesterul acidului β-amino- respectiv β-alchilaminocrotonic [7.239a], iar pe de altă parte printr-o reacţie Knoevenagel un ester alchiliden- respectiv arilidenacetilacetic ([7.239b]). Aceste două componente reacţionează apoi printr-o adiţie Michael şi ulterior prin formare de enamină, rezultînd esterul acidului dihidropiridin-3,5-dicarboxilic ([c]), care se poate dehidrogena uşor (de exemplu sub acţiunea vaporilor nitrici) trecînd în esterii corespunzători ai acidului piridin-dicarboxilic ([d]) (în cazul în care s-a folosit amoniac).

Produşii intermediari se pot prepara şi separat şi apoi transforma în produs final. Acest principiu al închiderii de ciclu este foarte util pentru sinteza derivaţilor piridinici.

7.4.4. Adiţia de amide la derivaţi carbonilici α,β-nesaturaţi

Amidele nesubstituite sau monosubstituite se adiţionează de asemenea la derivaţi carbonilici α, β-nesaturaţi şi nitrili. Această reacţie trebuie întotdeauna să fie catalizată de baze. Foarte potrivite sînt imidele, cum ar fi ftalimida şi succinimida, precum şi amidele acizilor sulfonici, care sub acţiunea catalizatorului trec uşor în forma bază care este de fapt cea care se adiţionează (vezi [8.57]).

Produşii de adiţie sînt importanţi deoarece prin saponificarea grupării amidice se obţin derivaţi β-aminoetilici. Aceştia se pot obţine greu prin adiţie directă de amoniac respectiv de monoalchilamine, cum este cazul β-alaninei pentru care se dă în cele ce urmează un mod de preparare în laborator.

Obținerea β-alaninei

β-Ftalimido-propionitrilul prin cianetilarea ftalimidei: Într-un balon de 1 l cu 3 gîturi prevăzut cu agitator, refrigerent și termometru se încălzesc 2 moli ftalimidă, 130 ml dimetilformamidă și 2,5 moli acrilonitril pe baia de apă la 60°C. Apoi se adaugă sub agitare, dintr-odată, 4 ml hidroxid de potasiu 50% cînd reacția se pornește imediat. Dacă după cîteva minute nu se observă încă o creștere a temperaturii, se mai adaugă hidroxid de potasiu. Cantitatea necesară de hidroxid depinde de calitatea ftalimidei, care trebuie să fie pe cît posibil liberă de acid ftalamidic. Temperatura interioară urcă repede la cca 120°C. Soluția clară, ușor gălbuie se mai menține încă 20—30 minute la cca 120°C, apoi se lasă să se răcească puțin după care se toarnă sub agitare continuă în cca 2 l apă rece. Aceasta se face înainte să înceapă cristalizarea în balon. Cristalele incolore se filtrează și se spală cu apă rece. *p.t.* 154°C (alcool), randament 95%.

Saponificarea β-ftalimido-propionitrilului la β-alanină: Într-un balon cu fund rotund de 3 l se introduc 2 moli de β-ftalimido-propionitril (produs brut) și 900 ml acid clorhidric 20% și se încălzește 5 ore la reflux. Acidul ftalic format se precipită în bloc după cca 4 ore și produce răbufniri puternice (balonul trebuie bine fixat). Se toarnă încă fierbinte într-un pahar și se lasă să se răcească agitînd din cînd în cînd. Se filtrează apoi acidul ftalic precipitat și se spală bine cu apă. Filtratele unite se evaporă la sec pe baia de apă fierbinte la vidul trompei de apă și se mai usucă încă o oră în aceleași condiții. La reziduul de evaporare încă fierbinte se adaugă 150 ml metanol, se amestecă bine și se filtrează. Reziduul de la filtrare se mai prelucrează încă de două ori în același mod cu cîte 100 ml metanol. Extractele metanolice reunite se mai filtrează încă odată după răcire și apoi se tratează cu tri-*n*-butilamină sau dietilamină pînă la reacție slab alcalină. Astfel se precipită aminoacidul ajuns la punctul izoelectric. Se filtrează și se spală cu metanol. *p.t.* 200°C; randament 80% (față de ftalimidă).

7.5. Indicații bibliografice

Obținerea acetalilor, mercaptalilor, ortoesterilor, azometinelor, oximelor, hidrazonelor și aducților bisulfitici

BAYER, O., în: „HOUBEN-WEYL", vol. VII/1 (1954), p. 413—488.
MEERWEIN, H., în „HOUBEN-WEYL", vol. VI/3 (1965), p. 207—270.
DE WOLFE, R. H., *Synthesis*, 1974, 153—172.

Prepararea și reacțiile iminelor

LAYER, R. W., *Chem. Rev.*, 63 (1963), 489—510.

Reacția Wittig

SCHÖLLKOPF, U., în: „NEUERE Methoden"., vol. 3 (1961), p. 72—97; *Angew. Chem.*, 71 (1959), 260.
TRIPPETT, S., *Advances org. Chem.*, 1 (1960), 83—102; Quart. Rev. 17 (1963), 406.

Bergelson, L. D., Semjakin, M. M., în : „Neuere Methoden", vol. 5 (1967), p. 135—155 ; *Angew. Chem.*, **76** (1964), 113.
Maerker, A., *Org. Reactions* **14** (1965), 270—490.
Johnson, A. W., „Ylid Chemistry. Organic Chemistry", Academic Press, New York/London, 1966.
Bestmann, H. J., Klein, O., în „HOUBEN-WEYL", V/1b (1972), 383—418.

Prepararea și reacțiile enaminelor

Szmuszkovicz, *J. Advances org. Chem.*, **4** (1963), 1—113.
„Enamines — Synthesis, Structure and Reactions", Ed. A. G. Cook.-Marcel Dekker Inc., New York/London, 1969.

Reacțiile fosfinalchinelor

Sasse, K., în „HOUBEN-WEYL", vol. XII/1 (1963), p. 112—124.
Bestmann, H. J., în „Neuere Methoden", vol. 5 (1967), p. 1—52 ; Angew. Chem., **77** (1965), 609, 651 și 850.
Bestmann, H. J., Zimmermann, R., *Fortschr. chem. Forsch.*, **1971**, 20. Zbiral, E., *Synthesis*, **1974**, 775—797.

Prepararea acizilor carboxilici, a esterilor, clorurilor, anhidridelor, amidelor și hidrazidelor acestora

Henecka, H. ș.a., în „HOUBEN-WEYL", vol. VIII (1952), p. 359—680, a ortoesterilor : Meerwein, H., în „HOUBEN-WEYL", vol. VI/3 (1965), p. 295—324.

Reacțiile esterilor izocianici

Blagonravova, A. A., Levkovic, G. A., *Usp. Chimii* **24** (1955), 93—119.
Saunders, J. H., Slocombe, R. J., *Chem. Rev.*, **43** (1948), 203—218.

Reacțiile cetenelor

Quadbeck, G., în „Neuere Methoden", vol. 2 (1960), p. 88—107 ; Angew. Chem., **68** (1956), 361.
Lacey, R. N., *Advances org. Chem.*, **2** (1960), 213—263.

Hidrogenarea catalitică a derivaților carbonilici

Schiller, G., în „HOUBEN-WEYL", vol. IV/2 (1955), p. 303—312, 318—328.
Adkins, H., *Org. Reactions* **8** (1954), 1—27.
Bogoslowski, B. M. ; Kasakowa, S. S., „Skelettkatalysatoren in der organischen Chemie". — VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1960.

Alchilarea reductivă a aminelor

Möller, F., Schröter, R., în „HOUBEN-WEYL" vol. XI/1 (1957), p. 602—648.
Emerson, W. S., *Org. Reactions*, **4** (1948), 174—225.

BUCHAREST CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Reducerea Clemmensen

Posner, G. H., *Org. Reactions*, **22** (1975), 401—422.

Reducerea Wolff-Kijner

Rodionov, V. M., Jarceva, N. G., *Reakţii i Metody Issledovanija org. Soedinenij* **1** (1951), 7—98.
Todd, D., *Org. Reactions* **4** (1948), 378—422.

Obţinerea cianhidrinelor. Sinteza Strecker

Kurtz, P., în „HOUBEN-WEYL", vol. VIII (1952), p. 274—286.

Reacţia aldolică

Bayer, O., în „HOUBEN-WEYL", vol. VII/1 (1954), p. 76—94.
Nielsen, A. T., Houlihan, W. J., *Org. Reactions* **16** (1968), 1—438, cu nitrometan :
Lichtenthaler, F. W., în „Neuere Methoden", vol. 4 (1966), p. 140—172 ; *Angew. Chem.*, **76** (1964), 84.

Condensarea Knoevenagel

Jones, G., *Org. Reactions*, **15** (1967), 204—599.

Reacţia Perkin

Henecka, H. ; Ott, E., în „HOUBEN-WEYL", vol. VIII (1952), p. 442—450.
Johnson, J. R., *Org. Reactions* **1** (1942), 210—265.

Sinteza azlactonei

Carter, H. E., *Org. Reactions* **3** (1946), 198—239.

Sinteza esterilor glicidici după Darzens

Bayer, O., în „HOUBEN-WEYL", vol. VII/1 (1954), p. 326—329.
Newman, M. S. ; Magerlein, B. J., *Org. Reactions* **5** (1949), 413—440.

Reacţia Mannich

Schröter, R., în : „HOUBEN-WEYL", vol. XI/1 (1957), p. 731—795.
Hellmann, H., în „Neuere Methoden", vol. 2 (1960), p. 190—207 ; *Angew. Chem.*, **69** (1957), 463.
Blicke, F. F., *Org. Reactions* **1** (1942), 303—341.

BCU Cluj / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

HELLMANN, H., OPITZ, G., α-Aminoalkylierung. — Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1960.
TRAMONTINI, M., *Synthesis*, **1973**, 703—775.

Condensarea esterică

HENECKA, H., în „HOUBEN-WEYL", vol. VIII (1952), p. 560—589.
HAUSER, C. R., HUSDON jr., B. E., *Org. Reactions* **1** (1942), 266—302.

Condensarea Dieckmann

SCHAFFER, J. P., BLOOMFIELD, J. J., *Org. Reactions* **15** (1967), 1—203.

Acilarea derivaților carbonilici cu cloruri de acizi

HENECKA, H., în „HOUBEN-WEYL", vol. VIII (1952), p. 610—612.
HAUSER, C. R. ș.a., *Org. Reactions* **8** (1954), 59—196.

Alchilarea derivaților carbonilici

HENECKA, H., în „HOUBEN-WEYL", vol. VIII (1952), p. 600—610.
COPE, A. C., ș.a. *Org. Reactions* **9** (1957), 107—331.
HARRIS, T. M.; HARRIS, C. M., *Org. Reactions* **17** (1969), 156—211,
cu amine și săruri de amoniu:
HELLMANN, H., *Angew. Chem.*, **65** (1953), 473.
BREWSTER, J. H., ELIEL, E. L., *Org. Reactions* **7** (1953), 99—197.

Clorurarea și bromurarea derivaților carbonilici

STROH, R., în „HOUBEN-WEYL", vol. V/3 (1962), p. 611—636.
ROEDIG, A., în: „HOUBEN-WEYL", vol. V/4 (1960), p. 164—210.

Reducerea Meerwein-Ponndorf-Verley

BERSIN, T., în „Neuere Methoden", vol. 1 (1949), p. 137—154.
WILDS, A. L., *Org. Reactions* **2** (1944), 178—223.

Oxidarea Oppenauer

BERSIN, T., în „Neuere Methoden", vol. 1 (1949), p. 137—154.
DJERASSI, C., *Org. Reactions* **6** (1951), 207—272.

Reacția Cannizzaro

HENECKA, H., OTT, E., în „HOUBEN-WEYL", vol. VIII (1952), p. 455—456
GEISSMAN, T. A., *Org. Reactions* **2** (1944), 94—113.

BUCUREȘTI / CENTRALA UNIVERSITY LIBRARY

Reacția Leuckart-Wallach

MOLLER, E., SCHRÖTER, R., în „HOUBEN-WEYL", vol. XI/1 (1957), p. 648—664.
BOGOSLOVSKIJ, B. M., *Reakcii i Metody Issledovanija org. Soedinenij* 3 (1954), 253—314.
MOORE, M. L., *Org. Reactions* 5 (1949), 301—330.

Reducerea cu hidruri complexe

BOHLMANN, F., *Pharmazie* 5 (1950), 306—311.
SCHENKER, E., în „Neuere Methoden", vol. 4 (1966), 173—293; Angew. Chem., 73 (1961), 81—107.
HÖRMANN, H., în „Neuere Methoden", vol. 2 (1960), 145; Angew Chem., 68 (1956), 601.
GAYLORD, N. G., „Reduction with Complex Metal Hydrides", — Interscience Publishers Inc., New York/London 1956.
BROWN, W. G., *Org. Reactions* 6 (1951), 469—510.
ROGINSKAJA, E. V., *Usp. Chimii* 21 (1952), 3—39.
HAJOS, A.: „Komplexe Hydride", VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1966.

Reacția Grignard

KHARASCH, M. S., REINMUTH, O., Grignard Reactions of Nonmetallic Substances. — Prentice-Hall. Inc., Jersey 1954.
WAKEFIELD, B. Z., *Organometal. chem. Reviews* 1 (1966), 131; Usp. Chim., 37 (1968), 36—60.
COATES, G. E., „Principles of Organometallic Chemistry", — Methuen, London, 1968.
NÜTZEL, K., în: „HOUBEN-WEYL", vol. XIII/2a (1973), p. 47—527.

Sinteza cetonelor din cloruri de acizi resp. acizi carboxilici și derivați organometalici

SHIRLEY, D. A., *Org. Reactions* 8 (1954), 28—58.
CASON, J., *Chem. Reviews* 40 (1947), 15—32.
JORGENSON, M. J., *Org. Reactions*, 18 (1970), 1—97.

Sinteze cu derivați litiuorganici

SCHÖLLKOPF, U., în „HOUBEN-WEYL", vol. XIII/1 (1970), p. 87—253.

Sinteza Reformatski

RATHKE, M. W., *Org. Reactions*, 20 (1975), 423—460.
RAO, Y. S., *Chem. Rev.*, 64 (1964), 360.
NÜTZEL, K., în „HOUBEN-WEYL", vol. XIII/2a (1973), p. 809—838.

Adiția amoniacului și aminelor la derivați carbonilici α, β-nesaturați

MÖLLER, F., în „HOUBEN-WEYL", vol. XI/1 (1957), p. 272—289.
CROMWELL, N. H., *Chem. Reviews* 38 (1946), 83—137.
SUMINOV, S. I., KOST, A. N., *Usp. Chimii* 38 (1969), 1933—1962.

Sinteza chinolinei după Skraup

MANSKE, R.H.F., KULKA, M., *Org. Reactions* **7** (1953), 59–98.

Reacţia Michael

BERGMANN, E. D. ş.a., *Org. Reactions* **10** (1959), 179–555.
HENECKA, H., în: „HOUBEN-WEYL", vol. VIII (1952), p. 590–598.

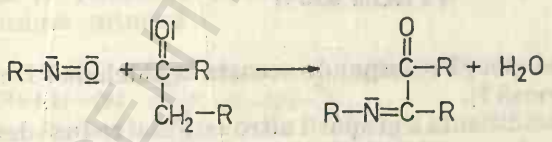
Cianetilare

KURTZ, P., în: „HOUBEN-WEYL", vol. VIII (1952), p. 340–344.
BRUSON, H. A., *Org. Reactions* **5** (1949), 79–135.
TERENT'EV, A. P., KOST, A. N., *Reakcii i Metody Issledovanija org. Soedinenij* **2** (1952), 47–208.
NESMEJANOV, A. N., ş.a., *Usp. Chimii* **36** (1967), 1089.

8. Reacţii ale altor derivaţi carbonilici heteroanalogi

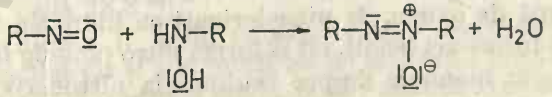
Nu numai oxigenul grupării carbonilice poate fi substituit cu heteroatomi (azot, sulf), ci şi carbonul. Astfel se obţin grupările N=O respectiv S=O, care pe lîngă analogia formală, dau reacţii asemănătoare grupării C=O. Cele mai importante grupări de acest fel, derivaţi carbonilici heteroanalogi, sînt: *gruparea nitrozo*, *gruparea nitro* şi *gruparea sulfonică*, împreună cu derivaţii lor.

„Activitatea carbonilică" a *grupării nitrozo* este comparabilă cu cea a unei aldehide, aşa cum rezultă din următoarele reacţii:



[8.1]

[8.2]



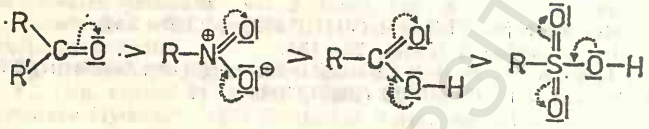
[8.3]

(Cu ce reacţii ale aldehidelor sînt analoage aceste condensări?).

BCU IAŞI CENTRALA UNIVERSITY LIBRARY

Gruparea nitro, în comparaţie cu gruparea nitrozo, posedă o „activitate carbonilică" mai redusă. Aceasta se bazează pe o posibilitate de mezomerie mai ridicată a grupării nitro care este aproximativ comparabilă cu cea a grupării carboxilice, respectiv a anionului de carboxilat. Reductibilitatea mai uşoară a grupării nitro arată că aceasta ocupă un loc aproximativ intermediar între cetonă şi acid carboxilic în ceea ce priveşte „activitatea carbonilică".

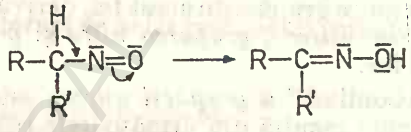
Acidul sulfonic este analog acidului carboxilic. Există posibilităţi mai mari de mezomerie şi din această cauză „activitatea lui carbonilică" este mai redusă:



[8.4]

În timp ce „activitatea carbonilică" este în esenţă determinată de posibilitatea de mezomerie, *acţiunea acidifiantă asupra atomului de hidrogen din poziţia* α mai depinde şi de influenţa inductivă a grupării carbonilice heteroanaloagă.

Deoarece nitrozoderivaţii alifatici care au atomi de hidrogen în α se izomerizează la izonitrozoderivaţi (oxime), se poate presupune că gruparea nitrozo are o acţiune puternic acidifiantă asupra atomilor de hidrogen învecinaţi:



[8.5]

R' = Alchil sau H

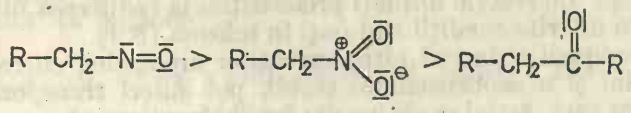
(La ce reacţie analoagă corespunde aceasta la aldehide? De ce are loc acolo în direcţia inversă?).

Acţiunea acidifiantă a grupării nitro este mai redusă decît cea a grupării nitrozo, însă mai puternică decît cea a aldehidelor şi cetonelor. Din acest motiv (printre altele) gruparea nitro funcţionează în reacţiile aldolice mixte cu aldehide, întotdeauna drept componentă metilenică. Nitroderivaţii primari şi secundari sînt solubili, la fel ca şi oximele, chiar în alcalii apoase, formînd săruri.

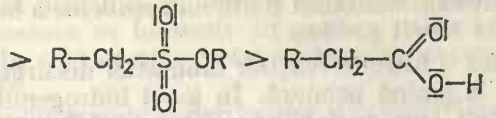
În timp ce la aldehidele simple nu se cunosc enolaţii liberi, iar pe de altă parte nitrozoderivaţii cu atom de hidrogen în poziţia α sînt stabili numai sub formă de oxime, la nitroderivaţi cu hidrogen în poziţia α se poate izola atît forma aci (enol), cît şi forma nitro (analog formei cetonice). A se informa din manuale despre tautomeria nitroderivaţilor alifatici!

Gruparea sulfonică şi derivaţii ei acidifiază atomii de hidrogen învecinaţi mai puternic decît gruparea carboxilică. Aciditatea C—H scade în

următoarea serie :



[8.6]



8.1. Reducerea nitroderivaţilor şi nitrozoderivaţilor

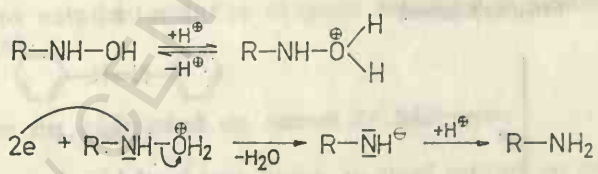
Reducerea nitroderivaţilor reuşeşte cu metale nenobile (de preferinţă în soluţie acidă), prin hidrogenare catalitică, electrolitic, precum şi cu alţi reducători.

Mecanismul de reacţie al reducerii cu metale, respectiv al hidrogenării catalitice cu hidrogen molecular, este analog cu cel al reducerii derivaţilor carbonilici (vezi D.7.1.8).

Nitroderivatul se reduce mai întîi la nitrozoderivat :

[8.7]

Acesta trece în acelaşi mod într-o hidroxilamină substituită (formulare !). Din cauza activităţii carbonilice mai mari, nitrozoderivaţii se hidrogenează mai rapid decît nitroderivaţii. De aceea aceştia nu se pot în general izola. La reducerile cu metale în *soluţie acidă*, treapta finală a reacţiei este amina primară :



[8.8]

În soluţie *neutră* sau *slab acidă*, de exemplu la tratarea nitroderivatului cu praf de zinc în soluţie apoasă de clorură de amoniu, reducerea hidroxilaminei decurge atît de lent, încît poate fi astfel preparată (A se explica acest fapt pe baza [8.8] !).

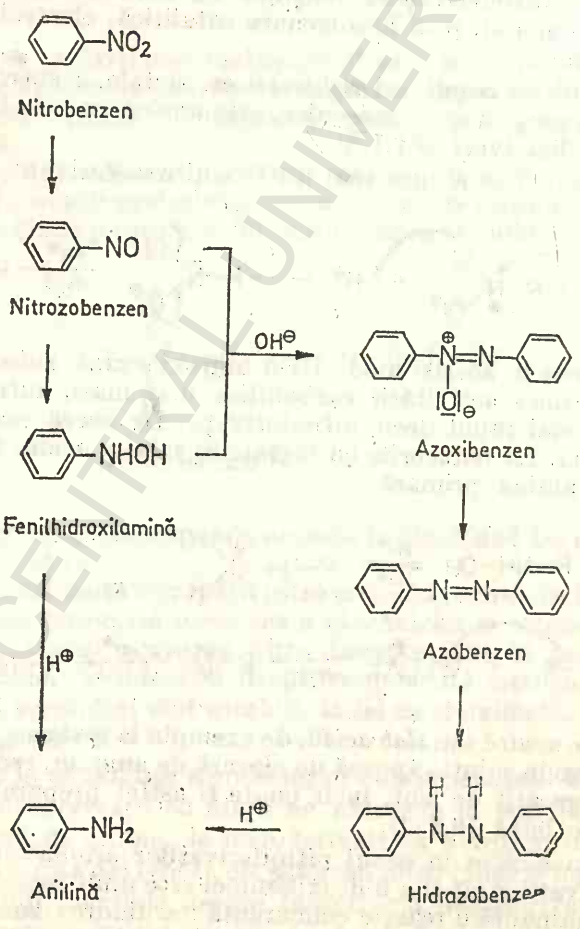
În mediu *alcalin* în cazul nitroderivaţilor aromatici, reducerea atît a nitrozoderivaţilor cît şi a hidroxilaminei este mult încetinită, astfel încît devine determinantă o reacţie concurentă : arilhidroxilamina este puternic nucleofilă şi poate astfel să reacţioneze uşor cu arilnitrozoderivatul. Această reacţie este analoagă formării bazelor Schiff şi duce la azoxiderivaţi,

care mai departe se pot reduce la azobenzeni și în final la hidrazobenzeni. Produșii de reacție formați preferențial la reducerea nitroderivaților aromatici în diferite condiții sînt dați în schema [8.9].

Toți produșii reducerii nitroderivaților aromatici, cu excepția nitrozobenzenului și a azobenzenului stabil, pot suferi transpoziții sub acțiunea acizilor tari. Astfel se obține din fenilhidroxilamină *p*-aminofenolul [1]), din azoxibenzen *p*-hidroxiazobenzenul și din hidrazobenzen benzidina (vezi D.9.2.1). A se formula acești produși!

Reducerea catalitică a nitroderivaților aromatici decurge net și conduce în general pînă la amină primară. În locul hidrogenului molecular se poate folosi hidrazina, care se dehidrogenează pînă la azot.

Avantajoasă este reducerea cu hidrazină, din cauza selectivității ei: grupările carbonilice nu sînt transformate. Selectivitatea se pierde în mediu alcalin și temperaturi mai ridicate (reducerea Kijner-Wolff, vezi D.7.1.8.3; astfel se reduce de exemplu *m*-nitrobenzaldehida la *m*-toluidină).



[8.9]

[1]) *p*-Aminofenolul („Rodinalul") și derivații săi sînt importanți ca revelatori fotografici. Pe ce se bazează acțiunea lor reducătoare?

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Importanță tehnică prezintă reducerea cu fier în acid clorhidric după BECHAMP (metal ieftin, consum mic de acid clorhidric, folosirea oxidului de fier format ca pigment:

$$4C_6H_5NO_2 + 9Fe + 4H_2O \xrightarrow{HCl} 4C_6H_5NH_2 + 3Fe_3O_4 \qquad [8.10]$$

Din cauza ușurinței cu care se efectuează reducerea cu staniu în acid clorhidric, aceasta se folosește în analiza calitativă. Dacă reducerea se face cu zinc în acid acetic glacial /anhidrida acetică, se obțin direct aminele acetilate.

Pentru reducerea nitroderivaților sînt potrivite de asemenea și sulfura de amoniu, sulfura de sodiu, ditionitul de sodiu. Importanța lor deosebită constă în aplicabilitatea lor la reducerea parțială a polinitroderivaților, de exemplu a dinitroderivaților la nitroaniline).

Mod de lucru general pentru reducerea catalitică a nitroderivaților aromatici (tabelul 8.11).

A. Hidrogenarea cu hidrogen molecular

Despre modul de lucru general și măsurile de securitate la hidrogenări catalitice, vezi D.4.5.2 și A.1.8. Aminele aromatice sînt toxice! Ele se resorb atît prin organele de respirație cît și prin piele!

Într-o autoclavă cu agitare sau scuturare se dizolvă 1 mol nitroderivat în de 10 ori cantitatea de solvent (apă, alcooli, dioxan, alcani) și se tratează cu 10% (față de nitroderivat) nichel Raney. Se hidrogenează la temperatura camerei și 100 atm presiune. Este necesară folosirea unui solvent pentru eliminarea căldurii mari de reacție (132 kcal·moli^{-1}).

Prelucrare

După separarea catalizatorului se evaporă solventul și se distilă amina la presiune redusă.

B. Reducerea cu hidrazină ca sursă de hidrogen

Într-un balon cu două gîturi (sau balon cu fund rotund cu cap Anschütz), prevăzut cu un refrigerent de reflux, se adaugă la un mol de nitroderivat (respectiv 0,5 moli dinitroderivat), dizolvat în de 10 ori cantitatea de alcool, 2,5 moli hidrat de hidrazină (80—100%) [1]. Soluția se încălzește la 30—40°C și se adaugă în porțiuni mici o suspensie alcoolică de nichel Raney [2]. Începutul reacției se observă prin degajarea de azot. Cu adăugarea urmă-

[1] Referitor la concentrarea soluțiilor apoase de hidrat de hidrazină și pentru determinarea conținutului lor, vezi anexa de reactivi.

[2] Se prepară aproximativ 5% nichel Raney în raport cu nitroderivatul. În cazul dinitroderivaților este necesară cantitatea dublă.

toarei cantități de catalizator se așteaptă de fiecare dată, pînă cînd nu se mai degajă gaz, se mai încălzește încă o oră la reflux, se filtrează catalizatorul, apoi se decolorează soluția cu cărbune activ, iar amina se obține prin distilare în vid, respectiv prin recristalizare.

Metoda este potrivită și pentru preparări la scara semimicro și analiză calitativă.

Tabelul 8.11

Amine primare prin reducerea nitroderivaților aromatici

Amină	Substanță inițială	Varianta	Constante fizice	Randament %
Anilină	Nitrobenzen	A, B	$p.f._{10}$ 69°C	90
3-Brom-anilină	3-Nitro-brombenzen	A, B	n_D^{20} 1,5863 $p.f._{12}$ 130°C n_D^{20} 1,6260	50
4-Amino-fenetol	4-Nitro-fenetol	A, B	*p.t.* 18°C $p.f._{8}$ 127°C	85
α-Naftil-amină	α-Nitro-naftalină	A, B	*p.t.* −2°C $p.f._{12}$ 160°C	90
4-Clor-anilină	4-Nitro-clorbenzen	A	*p.t.* 50°C $p.f._{20}$ 130°C	95
2-Clor-anilină	2-Nitro-clorbenzen	A, B	*p.t.* 71°C(alcool) $p.f._{20}$ 115°C	95
o-Toluidină	*o*-Nitro-toluen	A, B	n_D^{20} 1,5895 $p.f._{80}$ 121°C	70
p-Toluidină	*p*-Nitro-toluen	A, B	n_D^{20} 1,5728 $p.f._{13}$ 84°C	70
3-Clor-anilină	3-Nitro-clorbenzen	A	*p.t.* 45°C $p.f._{18}$ 113°C	70
2,4-Diaminotoluen	2,4-Dinitro-toluen	A, B	n_D^{20} 1,5930 $p.f._{8}$ 149°C	80
3-Amino-benzo-fenonă	3-Nitro-benzofenonă B	B	*p.t.* 99°C (apă) *p.t.* 87°C (alcool/apă)	70
3-Amino-benzaldehid-etilen-acetal	3-Nitro-benzaldehid-etilenacetal	B	$p.f._{0,5}$ 123°C n_D^{20} 1,5740	80

m-Nitroanilină prin reducerea parțială a *m*-dinitrobenzenului : HODGSON, H. H., WARD, E. R., *J. Chem. Soc.* [London], **1949**, 1316.

Reducerea nitroderivaților aromatici la amine primare cu staniu și acid clorhidric (mod de lucru general pentru analiza calitativă).

Se fierb la reflux, timp de o oră, 0,5 g nitroderivat cu 1,5 g staniu fin granulat și 8 ml acid clorhidric 1 : 1. După răcire se decantează de pe metalul nedizolvat, se diluează cu 5 ml apă și se extrage cu eter materialul de plecare netransformat și produșii secundari nebazici. Se toarnă apoi faza

apoasă repede în hidroxid de sodiu în exces, se reia amina în eter, se usucă pe hidroxid de potasiu și se evaporă eterul. Dacă extracția cu eter este îngreunată prin acidul β-stanic precipitat, se antrenează amina cu vapori de apă. Pentru identificare se poate folosi amina brută. În cazul reducerii nitroderivaților acizi (de exemplu acidul nitrobenzoic), nu este posibilă izolarea produsului de reacție prin extracție cu eter din soluție alcalină; aminoacizii respectiv aminofenolii se pot benzoila însă de exemplu direct în soluția alcalină.

Determinarea greutății echivalente la amine prin titrare cu acid percloric [1]

0,5—1 g din bază se dizolvă după cîntărire în 10 ml acid acetic glacial anhidru. Se adaugă cîteva picături de soluție indicator și se titrează cu soluție 0,1 N de acid percloric în acid acetic glacial [2]) pînă la viraj. Cristal-violetul folosit ca indicator virează de la albastru spre verde, α-naftolbenzeina, de la galben spre verde.

greutatea echivalentă $E = \frac{a.1000}{b.N}$

a—g substanță
b—ml acid percloric
N—normalitatea acidului

Reducerea nitroderivaților aromatici este metoda cea mai uzuală pentru obținerea aminelor aromatice primare, deoarece acestea nu se pot obține în general din halogenuri de aril (vezi D.2.2.2). În seria alifatică, nitroderivații sînt mai greu accesibili și, în afară de aceasta, aminele alifatice se pot obține ușor din alcooli respectiv halogenuri de alchil și amoniac (vezi D.2.5.4) sau prin hidrogenarea catalitică a nitrililor (vezi D.7.1.8.1).

În condiții tehnice, aminele aromatice se prepară de asemenea prin reducerea nitroderivaților (vezi D.5.1.3). Se lucrează atît catalitic (pe cupru) cît și după Bechamp. Produsul cel mai important este anilina, care se prelucrează mai departe la coloranți, medicamente (acetanilidă, sulfonamide, vezi D.8.5), acceleratori de vulcanizare (de exemplu mercaptobenztiazol) și antioxidanți.

Nitrozo- și izonitrozoderivații (oximele) se pot reduce la fel ca și nitroderivații la amine. Din cauza importanței preparative deosebite a esterilor aminomalonici acilați (vezi D.7.1.5.3) se va descrie în cele ce urmează obținerea esterilor acetamino-malonici.

Obținerea dietilesterului acidului acetamino-malonic [3]

Într-un balon cu 3 gîturi prevăzut cu cap Anschütz, agitator, refrigerent de reflux și termometru în interior, se introduce o soluție de 0,15 moli produs de adiție dintre dietilester izonitrozomalonic și acetat de sodiu în 200 ml

[1]) după HOUBEN-WEYL, vol. II (1953), 661.
[2]) vezi anexa de reactivi.
[3]) după SHAW, K., NOLAN, Ch., *J. org. Chem.*, 22 (1957), 1670.

acid acetic glacial și 300 ml anhidridă acetică și se adaugă la o temperatură inițială de 80°C, 80 g praf de zinc în porțiuni, astfel încît temperatura de reacție să se mențină la 110—115°C. După introducerea prafului de zinc se mai încălzește încă 30 de minute la această temperatură. Soluția încă fierbinte se filtrează, repede, cel mai bine pe o frită încălzită electric, iar reziduul se spală de două ori cu 70 ml acid acetic glacial fierbinte (nișă !).

Se evaporă solventul în vid (la sfîrșit pe baia de apă fierbinte) și apoi se fierbe reziduul cu clorură de metilen. Extractul se spală cu soluție saturată de clorură de sodiu și apoi cu soluție de bicarbonat de sodiu, se usucă pe sulfat de magneziu și se evaporă solventul. Esterul rămas brut se recristalizează din izopropanol, *p.t.* = 97°C; randament 80%.

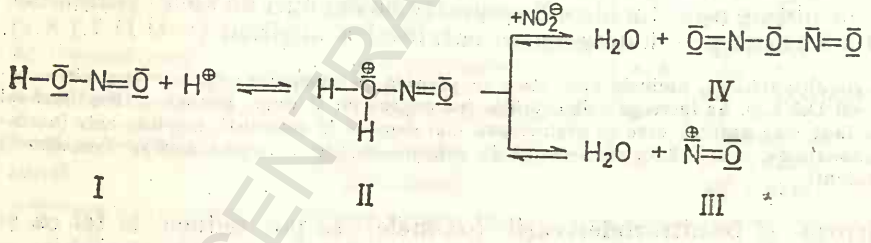
Dietilesterul acetamino-malonic prin hidrogenare catalitică : VIGNAU, M., *Bull. Soc. Chim. France*, 1952, 638.

8.2. Reacțiile acidului azotos

Cel mai important nitrozoderivat este acidul azotos.

Derivații carbonilici analogi acestuia sînt acizii carboxilici. Așa cum este de așteptat conform acestei analogii, „activitatea carbonilică" a acidului azotos este redusă, deoarece sarcina parțială pozitivă a atomului de azot din gruparea nitrozo este mult compensată de efectul $+M$ al grupării hidroxilice (vezi D.7).

Pentru o reacție rapidă cu baze este deci necesară o cataliză acidă :



[8.12]

Atît în combinația [8.12], II, cît și în III și IV, reactivitatea față de atacul nucleofil este mărită. A se justifica aceasta !

În aceste condiții, acidul azotos posedă o reactivitate mai mare decît acizii carboxilici. Acesta reacționează de exemplu cu combinațiile C—H-acide dînd izonitrozoderivați (vezi D.8.2.3). Reacția analoagă cu acizi carboxilici, în schimb, nu are loc.

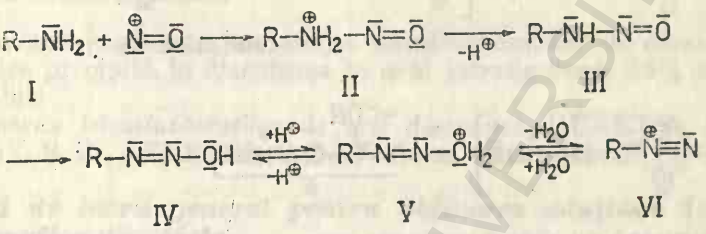
În cele ce urmează se formulează reacțiile catalitice ale acidului azotos, din simplitate, prin intermediul cationului nitrozilic [8.12], III.

Care din produșii dați [8.12], II, III, IV reacționează ca agent de nitrozare, depinde de concentrația de acid a soluției. (Despre mecanismul diazotării, vezi indicațiile de literatură din D.8.6.)

8.2.1. Reacțiile acidului azotos cu aminoderivați

Atenție! **În reacția acidului azotos cu amine alifatice respectiv derivați ai aminelor se formează în parte combinații (nitrozamine, nitrozamide, diazoalcani), care în experiențe pe animale s-au dovedit a fi cancerigene. Cu aceste substanțe trebuie lucrat foarte atent; întotdeauna sub nișă și cu mănuși de protecție !**

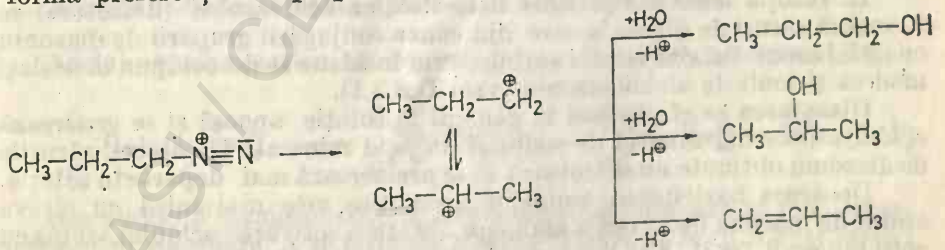
Aminele primare reacționează cu acidul azotos întîi conform [8.13], dînd *N*-nitrozoderivați. Deoarece în [8. 13], III, la azotul aminic mai există un hidrogen disponibil, are loc o transpoziție a acestei combinații în formă izonitrozo IV (diazohidroxid) :



[8.13]

În condițiile acide necesare reacției, se scindează diazohidroxidul IV preluînd un proton și eliminînd apă, și se formează cationul de diazoniu IV. În acesta preexistă deja structura azotului molecular. De aceea sărurile de diazoniu elimină foarte ușor azot, mai ales atunci cînd gruparea de diazoniu nu este conjugată cu un sistem mezomerizabil respectiv cînd cationul nu poate să treacă ușor într-un asemenea sistem.

Deoarece în reacția aminoderivaților primari cu acid azotos se parcurge în fiecare caz etapa sării de diazoniu, au loc diferite reacții succesive : dacă se pleacă de la *amine alifatice primare* (R = alchil), eliminarea azotului are loc deja la temperaturi mult sub 0°C. Ionul de carbeniu format se stabilizează în mod obișnuit (vezi D.2.1.), adică se substituie nucleofil cu solventul (de obicei apă) ([8.14]) și parțial trece într-o olefină prin cedarea unui proton. Înainte de aceste reacții, ionul de carbeniu se poate izomeriza la un ion mai sărac în energie, astfel încît din *n*-propilamină se va forma preferențial izopropanolul [1] :



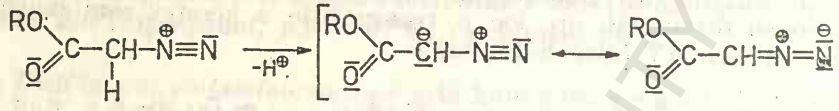
[8.14]

[1] În măsură mică (4—6%) ionul de carbeniu se izomerizează și la un ciclopropan protonat, care se poate deprotona la ciclopropan, respectiv se poate substitui cu apă, formînd *n*-propanol.

Analog se dezaminează sub acțiunea acidului azotos amidele primare, cînd se formează acizi carboxilici (metoda „saponificării" menajante a amidelor de acizi).

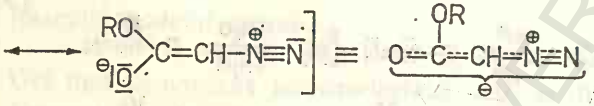
În reacțiile *α-aminoesterilor* și *α-aminocetonelor*, la temperatură joasă, nu are loc dezaminarea, ci din poziția α activată de gruparea carbonilică se scindează un proton, și se formează astfel α-diazoesteri respectiv α-diazocetone.

Reacția se formulează mai jos pe exemplul important al esterului glicolic:



Ester diazoacetic

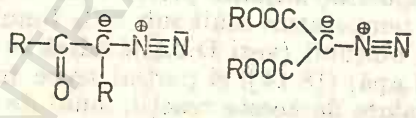
[8.15]



Se formează un sistem conjugat care se extinde peste întreaga moleculă, avînd o delocalizare puternică de electroni, astfel încît acest diazoderivat va fi relativ stabil.

α-Diazocetonele și esterii diazomalonici (vezi [8.16]) sînt și mai stabili decît esterii acizilor α-diazocarboxilici (de ce?).

Diazocetonele se pot prepara și în alt mod (prin reacția clorurilor acide cu diazometan, vezi D.8.4.3, respectiv prin „transfer de grupări diazo" folosindu-se derivați metilenactivi și azide organice reactive):



Diazocetonă Ester diazomalonic

[8.16]

În reacția *aminelor primare aromatice* cu acid azotos (diazotare) se formează săruri de diazoniu care din cauza conjugării grupării de diazoniu cu ciclul aromatic sînt relativ stabile. Prin încălzire se descompun în același mod ca și ionii de alchildiazoniu (vezi D.8.3.1).

Diazotarea se efectuează în general în soluție apoasă și se generează acidul azotos din nitritul de sodiu și un acid mineral. De obicei, sărurile de diazoniu obținute nu se izolează ci se prelucrează mai departe în soluție.

Deoarece bazicitatea aminelor aromatice este mai mică cu cîteva ordine de mărime decît cea a aminelor alifatice, activarea acidului azotos cu acizi minerali (vezi [8.12]), prezintă o importanță mare la reacția de diazotare. De asemenea este necesar un exces de acid, pentru a împiedica cuplarea sării de diazoniu formată cu amina liberă nereacționată încă (formare de triazenă, vezi [8.32]). Totuși, numai amina *liberă* care există în echilibrul de hidroliză poate să funcționeze ca partener de reacție al acidului

azotos. Concentrația acidului depinde deci de bazicitatea aminelor. La amine relativ bazice, de tipul anilinei, sînt necesari 2,5-3 moli acid mineral, pe mol amină și nitrit de sodiu, iar în cazul aminelor mai puțin bazice, sînt necesare concentrații mai mari de acizi. De exemplu 2,4,6-trinitroanilina, a cărei grupare aminică are o bazicitate aproximativ egală cu cea a unei amide, reacționează numai în acid sulfuric concentrat, acid fosforic sau acid acetic glacial. Diazotarea unor asemenea amine reușește și fără nitrit de sodiu, cu acid azotic concentrat în prezența unor cantități echimolare de sulfat feros (care reacție are loc mai întîi?).

Săruri de diazoniu solide se obțin dacă se lucrează în soluții anhidre acide (acid acetic glacial cu conținut de acid clorhidric, dioxan, alcool absolut), precum și cu esteri azotoși (vezi D.8.2.2) dacă sărurile se extrag cu eter. Sărurile sînt foarte explozive în stare uscată și sensibile la lovituri și căldură!

Mai avantajoasă este prepararea tetrafluoboraților de diazoniu mai stabili, care precipită la diazotarea în acid tetrafluoboric 40% ca săruri greu solubile.

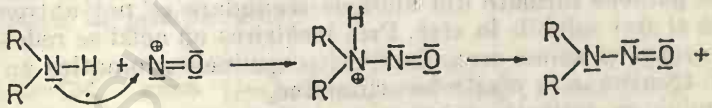
Obținerea *tetrafluoboraților de aril diazoniu*: DUNKER, M.W.F., STARKEY, E.R., JENKINS, G.L., *J. Amer. Chem. Soc.*, 58 (1936), 2308.

Mod de lucru general pentru obținerea soluțiilor de amine aromatice diazotate.

Într-un balon sau pahar se dizolvă 1 mol de amină primară aromatică în 2 1/2—3 moli acid clorhidric 1 : 1, respectiv acid bromhidric sau acid sulfuric [1]) și se adaugă în piețuri sub agitare și răcire (amestec de sare-gheață) la o temperatură de 5°C, cantitatea echivalentă aminei[1]) dintr-o soluție 2,5 molară apoasă, nepermițîndu-se depășirea temperaturii de 5°C. Spre sfîrșitul adăugării de soluție de nitrit se verifică cu hîrtie iod-amidonată (colorație albastră) existența acidului azotos liber. Se adaugă soluția de nitrit, pînă cînd testul se menține pozitiv încă 5 minute după adaos. Acidul azotos în exces se elimină cu puțină uree sau acid sulfamic, deoarece acesta ar putea deranja reacțiile viitoare. Dacă la dizolvarea aminei în acid mineral are loc o precipitare, se face diazotarea în suspensie prin agitare. O suspensie cristalină cît mai fină se obține prin dizolvarea sării la cald și prin răcire rapidă sub agitare intensă. Deoarece reacția eterogenă decurge mai lent, este necesară o amestecare bună și o adăugare lentă a nitritului.

Această metodă se poate aplica și la scară semimicro.

Acidul azotos reacționează cu *amine secundare* formînd nitrozamine:



[8.17]

Din amide *N*-monosubstituite (secundare) se formează în mod corespunzător nitrozamide. A se formula această reacție pe baza *N*-metilureii! De ce gruparea amino metilată reacționează preferențial cu acidul azotos față de cea nesubstituită?

[1]) La diazotarea poliaminelor se recalculează cantitățile în funcție de numărul de grupări amino.

N-nitrozoalchilamidele sînt importante pentru prepararea diazoalcanilor (vezi D.8.4.1).

Obținerea nitrozometilureii

Atenție! **Nitrozometilureea se păstrează într-o sticlă închisă, la frigider, deoarece la lumină și căldură poate să se descompună violent, cu autoaprindere.**
Metilamina tehnică sau clorhidratul său conține de multe ori dimetilamină. În reacția cu nitritul de sodiu se formează dimetilnitrozamină foarte toxică [1]). Se lucrează sub nișă!

1,5 moli clorhidrat de metilamină și 5 moli uree se dizolvă în 400 ml apă și se încălzesc 3 ore la reflux. Se introduce apoi și se dizolvă 1,6 moli nitrit de sodiu și se răcește soluția la −10°C. În această soluție se picură sub agitare un amestec, răcit cu gheață și sare, de 600 g gheață și 110 g acid sulfuric concentrat. Nitrozoderivatul separat se filtrează și se spală cu apă rece; *p.t.* = 124°C (desc.); randament 80%, purificare prin recristalizare din metanol. Pentru obținerea diazometanului se folosește produsul brut format.

Despre ce tip de reacție este vorba la formarea metilureii din metilamină și uree? Explicați excesul mare de uree!

Obținerea *nitrozometil-toluensulfonamidei*: DE BOER, Th, J., BACKER, H. J., „Org. Syntheses", Coll. Vol. IV (1963), 943.

Aminele terțiare nu reacționează în general cu acidul azotos în condiții puternic acide (*p*H = 2) și la temperatura camerei, sau reacționează foarte lent. În schimb, în mediu slab acid sau neutru și la temperatură ridicată reacția are loc. Prin dezalchilare se formează nitrozamina, iar restul alchilic scindat se oxidează la aldehidă. Resturile benzilice se scindează mai ușor decît grupele alchilice.

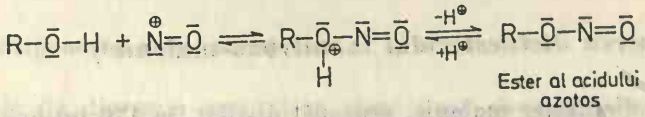
Reacția acidului azotos cu aminele este exploatată *analitic* pentru diferențierea dintre amine alifatice și cele aromatice. Acestea din urmă se pot diazota și identifica prin reacții de cuplare (vezi D.8.3.3). Separarea și identificarea calitativă a aminelor secundare în amestec cu cele primare și terțiare se face de asemenea prin reacția cu acidul azotos. Dacă acidul azotos reacționează cu un amestec de amine primare, secundare și terțiare se dezaminează aminele primare, iar cele terțiare rămîn nemodificate; nitrozaminele galbene formate din aminele secundare se pot antrena cu vapori de apă și sînt solubile în eter. Prin încălzirea cu acizi se redescompun în acid azotos și amine secundare. Nitrozaminele aromatice au tendința de a se transpune în *p*-nitrozo-aril-amine.

La dezaminarea aminelor primare cu acid azotos se pune în libertate azot, care se poate determina volumetric. Pe aceasta se bazează metoda VAN SLYKE de determinare cantitativă a combinațiilor care conțin o grupare aminică primară (amine alifatice și aromatice, aminoacizi, amide primare).

[1]) vezi [8.17]

8.2.2. Reacțiile acidului azotos cu alcooli (esterificare)

Printr-o reacție analoagă cu cea a aminelor secundare, acidul azotos formează cu alcooli esteri azotoși:



[8.18]

Esterificarea acidului azotos decurge în esență mai rapid decît cea a acizilor carboxilici, de asemenea și hidroliza esterilor.

Esterii azotoși se folosesc de multe ori în locul acidului liber pentru nitrozări, de exemplu dacă nu se lucrează în mediu apos (vezi D.8.2.1; obținerea sărurilor solide de diazoniu) sau cînd sînt necesare condiții alcaline de reacție (vezi D.8.2.3, nitrozarea combinațiilor C—H-acide).

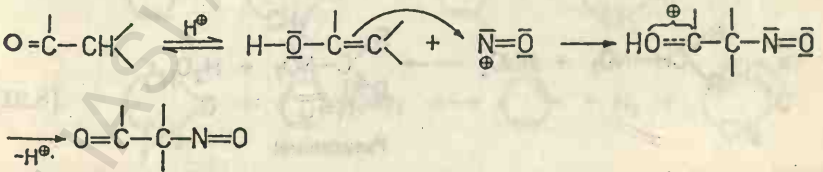
Obținerea nitritului de izoamil.

Atenție! **Inspirarea vaporilor de esteri azotoși duce la dilatarea puternică a vaselor sanguine periferice (acumulare de sînge în cap).**

Într-un pahar se introduce 1 mol de alcool izoamilic, se tratează cu o soluție de 1,1 moli nitrit de sodiu în 140 ml apă și se răcește sub agitare la 0°C (amestec de gheață/sare). Dintr-o pîlnie de picurare se picură apoi încet și sub agitare puternică, 90 ml de acid clorhidric concentrat, avînd grijă ca temperatura să nu depășească 5°C. Se toarnă amestecul de reacție într-o pîlnie de separare de 1 litru, se agită cu apă, se separă stratul apos și se spală cu soluție diluată de sodă, iar apoi încă de cîteva ori cu apă. Produsul de reacție separat se usucă pe puțină clorură de calciu și apoi se distilă la vid folosind un dispozitiv de răcire puternică (fig. 3.28c). Ulei galben $p.f._{60} = 30°C$; randament = 75%.

8.2.3. Reacțiile acidului azotos cu combinații C—H-acide

Combinații C—H-acide pot reacționa de asemenea cu acidul azotos. Este vorba de același tip de reacție ca la reacția aldolică catalizată acid (vezi [7.115]). Reacția este limitată la componentele metilenice mai reactive (cel puțin o grupare oxo-, nitro- sau două grupări carboxil sau esterice în poziția α):



[8.19]

Dacă la atomul de carbon vecin cu gruparea nitrozo se mai găsește un atom de hidrogen, atunci nitrozoderivatul format se transformă imediat conform [8.5] în izonitrozoderivat.

În cazul componentelor metilenice puțin active, reacția trebuie forțată cu baze puternice (alcoxizi alcalini). În acest caz nu se mai poate folosi bineînțeles acidul azotos ca atare (de ce?), ci se folosesc esterii lui. Astfel reacția devine analoagă condensării de esteri după Claisen. A se formula reacția!

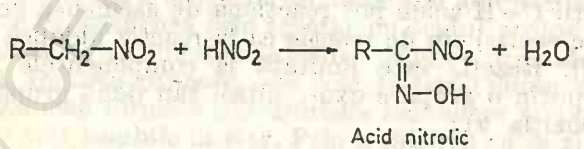
Obținerea dietilesterului izonitrozo-malonic[1])

La un mol dietilester malonic, proaspăt distilat, în 170 ml acid acetic glacial, se adaugă în picături sub agitare intensă, timp de 3—4 ore, la 0°C, o soluție de 3 moli nitrit de sodiu în 250 ml apă. Se mai agită apoi amestecul încă 10 ore la temperatura camerei. Dietilesterul izonitrozomalonic se extrage întîi cu 400 ml și apoi de 3 ori cu cîte 100 ml clorură de metilen. Extractele reunite se usucă pe sulfat de magneziu și se scutură bine cu 10 g bicarbonat de sodiu solid (atenție! degajare de bioxid de carbon!). După încetarea degajării de gaz se filtrează soluția, se tratează cu 20 g acetat de sodiu anhidru fin pulverizat și se încălzește 10 minute la reflux. Soluția filtrată se evaporă pînă la jumătate din volumul ei, apoi se diluează cu eter de petrol anhidru pînă la apariția unei tulburări și se lasă să stea peste noapte în frigider pentru cristalizare. Randamentul în 3 × dietilester izonitrozo malonic × acetat de sodiu este 75%; *p.t.* = 88°C.

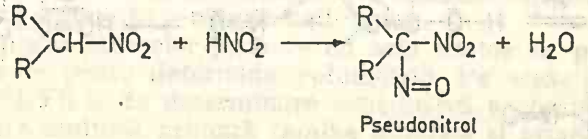
Nitrozarea combinațiilor C—H-acide își găsește aplicație la obținerea derivaților α-amino carbonilici (prin reducere) și a derivaților α-dicarbonilici (prin hidroliza monoximelor formate).

Reducerea izonitrozo esterului preparat mai sus cu acilarea concomitentă a aminoderivaților formați la esteri aceto- respectiv formilamino-malonici (prepararea vezi D.8.1) constituie una din cele mai importante reacții de acest fel. (A se formula ecuația!) Cum se poate prepara diacetilul din metiletilcetonă? Ce altă metodă de preparare a α-dicetonelor cunoașteți?

O aplicare analitică a reacției acidului azotos cu combinațiile C—H-acide o constituie separarea respectiv diferențierea nitroderivaților primari și secundari alifatici prin intermediul acizilor nitrolici respectiv pseudonitrolilor; acizii nitrolici incolori sînt solubili în alcalii formînd săruri colorate în roșu închis, pseudonitrolii albaștri-verzui nu formează săruri:



Acid nitrolic [8.20]



Pseudonitrol [8.21]

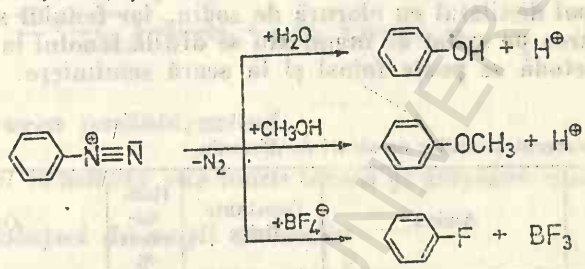
[1]) Ca produs de adiție cu 1/3 moli acetat de sodiu după SHAW, K., NOLAN, Ch., *J Org. Chem.*, 22 (1957), 1668.

8.3. Reacţiile sărurilor de diazoniu

Sărurile de diazoniu obţinute prin diazotarea aminelor primare aromatice pot reacţiona fie cu eliminarea, fie cu păstrarea grupării N=N.

8.3.1. Descompunerea şi reducerea

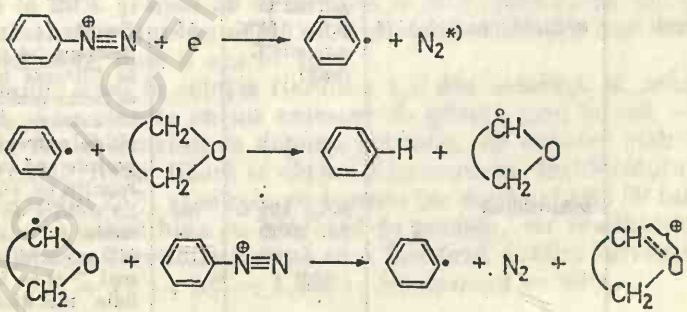
Sărurile de diazoniu aromatice pierd azot elementar prin încălzire respectiv prin iradiere cu lumină ultravioletă. În soluţie apoasă se formează de preferinţă fenoli prin intermediul unui cation fenilic [1]). Dacă se fierb soluţii cu conţinut de clorură respectiv bromură, apar compuşi halogenaţi ca produşi secundari în mici cantităţi. Preparativ, dintre halogeni se poate introduce fluorul termolizînd tetrafluoroboraţii de diazoniu solizi în diluanţi inerţi:



[8.22]

Referitor la obţinerea altor combinaţii aromatice halogenate din săruri de diazoniu, vezi D.8.3.2.

La fierberea sărurilor de diazoniu în alcooli are loc pe lîngă substituţia la alchilarileteri, o reacţie concurentă şi anume reducerea sărurilor de diazoniu la hidrocarburi. În eteri ciclici (dioxan, tetrahidrofuran ş.a.) sau chiar în dimetilformamidă, aceasta devine reacţia principală (reducere Meerwein). Hidrogenul se transferă astfel printr-o reacţie radicalică înlănţuită la restul arilic:



[8.23]

[1]) Această reacţie corespunde descompunerii ionilor alifatici de diazoniu, însă din cauza stabilităţii mai mari a ionilor de aril-diazoniu nu se produce spontan la temperatura camerei.

*) Prima reacţie poate fi iniţiată prin urme de ioni metalici la valenţă inferioară sau prin sisteme tampon potrivit alese.

Față de această reacție, metoda mai veche pentru transformarea sărurilor de diazoniu în hidrocarburile aromatice corespunzătoare cu soluție alcalină de stanit este mai puțin utilă.

Randamentele în fenol obținute la fierberea sărurilor de diazoniu sînt mici. Se prepară fenoli în acest mod mai ales atunci cînd se urmărește obținerea unor fenoli liberi de izomeri sau dacă pe altă cale aceștia nu sînt accesibili.

Mod de lucru general pentru descompunerea soluțiilor de săruri de diazoniu la fenoli (tabelul 8.24).

O soluție de sare de diazoniu obținută după modul de lucru din D.3.2.1., preparată din 0,5 moli amină, se încălzește pe baia de apă fierbinte, pînă nu se mai degajă azot. Apoi se antrenează fenolul format cu vapori de apă, pînă cînd o picătură din distilat nu mai dă test pozitiv cu clorură de fier. Se saturează apoi distilatul cu clorură de sodiu, iar fenolul se extrage cu eter. După uscarea pe sulfat de magneziu se distilă fenolul la vid.

Această metodă se poate folosi și la scară semimicro.

Tabelul 8.24

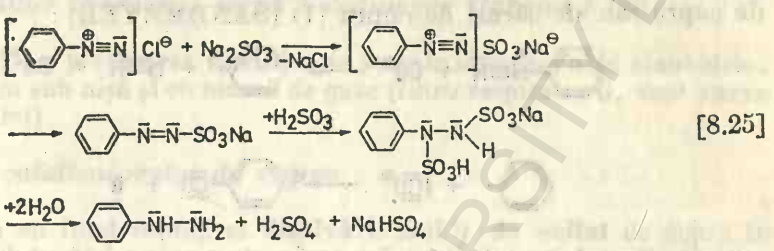
Fenoli prin descompunerea soluțiilor de săruri de diazoniu

Fenol	Amină	Constante fizice	Randament %	Observații
Fenol	Anilină	$p.f._{10}$ 74°C *p.t.* 43°C	60	
m-Crezol	*m*-Toluidină	$p.f._{15}$ 86°C n_D^{19} 1,5364	60	
o-Crezol	*o*-Toluidină	$p.f._{23}$ 93°C *p.t.* 31°C	60	
p-Crezol	*p*-Toluidină	$p.f._{15}$ 96°C *p.t.* 36°C	60	
m-Clorfenol	*m*-Cloranilină	$p.f._{3}$ 55°C *p.t.* 32°C	65	
p-Clorfenol	*p*-Cloranilină	$p.f._{5}$ 88°C *p.t.* 42°C	60	
m-Hidroxibenzaldehidă	*m*-Aminobenzaldehidă	$p.f._{17}$ 168°C *p.t.* 108°C (apă)	55	Soluția de sare de diazoniu descompusă prin fierbere se filtrează la cald, apoi se fierbe reziduul cu apă și se extrage aldehida care nu se antrenează cu vapori de apă din extractele reunite cu eter.
Guaiacol	*o*-Anisidină	$p.f._{25}$ 105°C *p.t.* 30°C	50	La soluția de sare de diazoniu se adaugă la rece 300 ml acid sulfuric conc. mol $^{-1}$ și se încălzește pe baie metalică la 125—130°C temperatură interioară. La această temperatură se antrenează continuu guaiacolul cu vapori de apă.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În afară de reducerea deja amintită a sărurilor de diazoniu la hidrocarburi, acestea se pot reduce și cu menținerea azotului în moleculă. Hidrogenul se adiționează astfel la legătura dublă N=N și se obțin arilhidrazine; ca reducător se folosește sulfitul de sodiu, de asemenea zinc în acid acetic glacial sau clorură stanoasă în soluție clorhidrică(vezi însă și mai sus: reducerea la hidrocarburi cu soluție de stanit).

Reducerea clorurii de fenildiazoniu la fenilhidrazină se formulează astfel:



[8.25]

Prepararea fenilhidrazinei

Atenție! **Substanța este foarte toxică și provoacă eczeme dureroase!**

Obținerea soluției de sulfit de sodiu

Într-o soluție de 2 moli de hidroxid de sodiu în 600 ml apă se introduce bioxid de sulf sub agitare și răcire pînă la decolorarea fenolftaleinei.

Reducerea clorurii de fenildiazoniu

Într-un balon de 2 litri cu 3 gîturi prevăzut cu agitator și pîlnie de picurare se răcește soluția de sulfit de sodiu la 3°C și se tratează cu 50 g gheață. Sub agitare continuă se introduce repede o soluție de sare de diazoniu preparată din 0,4 moli anilină (preparare, vezi D.8.2.1). Se încălzește apoi 10 minute la 20°C și apoi 30 de minute la 70°C (colorarea soluției în roșu închis). Soluția fierbinte se acidulează cu acid clorhidric concentrat și apoi se mai încălzește încă 6 ore la 70°C.

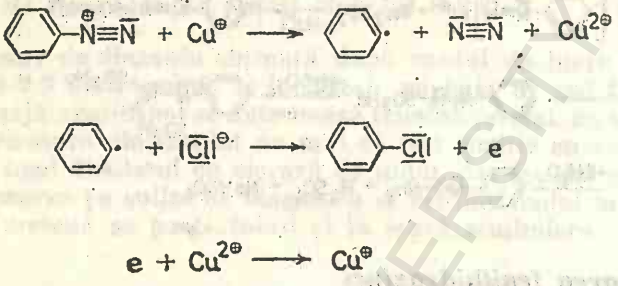
Se adaugă apoi la soluția fierbinte 1/3 din volumul ei, acid clorhidric concentrat și se răcește cu un amestec de gheață-sare la sub −5°C. Clorhidratul de fenilhidrazină se depune cristalin, de culoare slab roză, după care se filtrează. Baza liberă se obține prin tratarea clorhidratului cu 100 ml hidroxid de sodiu 25% și se reia cu benzen (de două ori cîte 50 ml). Extractul benzenic se usucă bine cu hidroxid de potasiu, iar fenilhidrazina se obține prin distilare fracționată după ce a fost întîi distilat solventul. $p.f._{12}$ = = 120°C; $p.t.$ = 19°C; n_D^{20} = 1,6084; randament = 60%.

Fenilhidrazinele sînt reactivi importanți pentru caracterizarea analitică a aldehidelor, cetonelor și hidraților de carbon (vezi D.7.1.1) și produși de plecare pentru sinteza Fischer a indolilor (vezi D.9.2.2.). Ele se

folosesc pe scară industrială pentru sinteza derivaților pirazolonici, care sînt importanți ca medicamente (vezi D.7.1.5.2) și ca materii prime la obținerea coloranților.

8.3.2. Reacțiile Sandmeyer

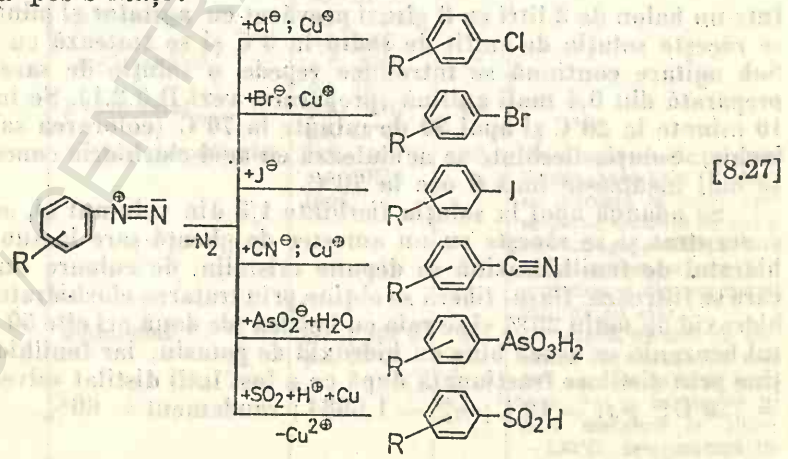
În toate cazurile, în care un substituent (de ex. brom) nu se poate introduce într-un nucleu aromatic prin încălzire simplă a restului de diazoniu, este deseori posibil să se forțeze această reacție prin adaos de pulbere de cupru sau de săruri de cupru (I) (SANDMEYER):



[8.26]

Derivații difenilului care apar ca produși secundari indică un mers radicalic al reacției [1]) (Compară cu formarea de radicali prin procese redox, vezi D.1.1).

Ionul de cupru apare numai ca donor respectiv ca acceptor de electroni. Astfel se înțelege ușor de ce în cazul introducerii unor substituenți ușor oxidabili respectiv reversibil oxidabili nu mai este nevoie de un catalizator Sandmeyer propriu-zis, ca de exemplu la ionul de iodură, care constituie oarecum propriul său catalizator. Același lucru este valabil și pentru gruparea de arsenit, la care are loc o oxidare, dar nu și o reducere, astfel încît se formează un acid arsonic. Următoarea schemă indică cîteva posibilități:



[8.27]

[1]) Sărurile de diazoniu, sub acțiunea alcaliilor, se pot transforma în diazoanhidride (Ar—N=N—O—N=N—Ar) care se extrag apoi în solvenți aromatici, în care se descompun. Radicalul arilic format substituie solventul (biarili prin arilare Gomberg-Bachmann).

Importanța acestei reacții constă în posibilitatea de a introduce prin intermediul grupării nitro niște substituenți, care prin substituție directă nu se pot introduce deloc sau nu intră în poziția dorită. Ca produși ai reacțiilor concurente pot apărea fenoli, diarili sau azoderivați. A se explica aceste reacții secundare!

Mod de lucru general pentru obținerea clorurilor, bromurilor și nitrililor aromatici după Sandmeyer (tabelul 8.28)

Atenție! La prepararea nitrililor se pune în libertate acid cianhidric! A se lucra sub nișă și cu mască de gaze (filtru respirator G, vezi anexa de reactivi).

Prepararea catalizatorului de cupru

Într-un balon cu fund rotund se dizolvă 1 mol [1]) de sulfat de cupru în 300 ml apă sub încălzire și se tratează cu 1,5 moli clorură de sodiu (pentru obținerea clorurilor) respectiv bromură (pentru bromuri). La această soluție se adaugă încet sub agitare o soluție de 0,5 moli sulfit de sodiu în 200 ml apă. Se lasă să se răcească, se spală precipitatul prin decantare cu apă, se dizolvă în 400 ml acid clorhidric respectiv bromhidric concentrat și se închide bine vasul pînă la prelucrare mai departe, deoarece sarea de cupru este sensibilă la aer.

Cianura de cupru (I) se poate obține în mod analog. Însă aici se reduce întîi și apoi se adaugă cianura de sodiu [2]). După spălarea cu apă se dizolvă precipitatul în 600 ml soluție 4,5 molară de cianură de sodiu.

Reacția Sandmeyer

La prepararea halogenurilor de aril este recomandabil să se lucreze direct într-o aparatură de antrenare cu vapori de apă. În cazul obținerii nitrililor reacția se efectuează într-un pahar mare (spumegare puternică!), iar amestecul se trece abia după încălzirea pe baia de apă (10 minute) într-un balon pentru antrenare cu vapori de apă.

0,75 moli de amină se diazotează folosindu-se acid clorhidric (pentru obținerea clorurilor), bromhidric (pentru bromuri) respectiv acid sulfuric (pentru nitrili), după modul de lucru din D.3.2.1. Această soluție se introduce imediat în soluția de sare de cupru preparată mai sus, sub agitare și la 0°C. Se încălzește apoi pe baia de apă fierbinte, cînd se separă produsul Sandmeyer cu degajare de azot. După ce nu se mai degajă gaz se antrenează produsul de reacție cu vapori de apă. Din distilat se separă produșii lichizi de reacție prin extracție cu eter, se spală extractele reunite cu hidroxid de sodiu 2N (înlăturarea fenolilor formați) și apoi cu apă, se usucă și se distilă. Produșii solizi de reacție se filtrează și se purifică prin recristalizare.

[1]) Trebuie ținut cont de conținutul de apă de cristalizare!

[2]) Contrar se degajă cianogen $N{\equiv}C{-}C{\equiv}N$ gazos (N.T).

Tabelul 8.28

Reacţii Sandmeyer

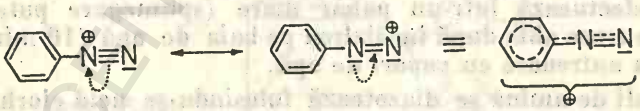
Produs final	Produs de plecare	*p.f.* respectiv *p.t.*	n_D^{20}	Randament %
o-Clor-toluen	*o*-Toluidină	$p.f._{760}$ 158°C	1,5247	80
m-Clor-toluen	*m*-Toluidină	$p.f._{17}$ 47°C	1,5214	80
p-Clor-toluen	*p*-Toluidină	$p.f._{10}$ 44°C	1,5221	80
o-Brom-toluen	*o*-Toluidină	$p.f._{20}$ 78°C	1,5565	60
m-Brom-toluen	*m*-Toluidină	$p.f._{15}$ 71°C	1,5528	60
p-Brom-toluen	*p*-Toluidină	*p.t.* 26°C $p.f._{35}$ 82°C		60
o-Clor-nitrobenzen	*o*-Nitroanilină	*p.t.* 33°C (alcool/apă)		90
m-Clor-nitrobenzen	*m*-Nitroanilină	*p.t.* 45°C (alcool/apă)		90
m-Brom-nitrobenzen	*m*-Nitroanilină	*p.t.* 55°C (alcool)		90
p-Brom-nitrobenzen	*p*-Nitroanilină	*p.t.* 125°C (alcool)		90
Benzonitril	Anilină	$p.f._{10}$ 70°C	1,5289	60
p-Tolunitril	*p*-Toluidină	*p.t.* 29°C $p.f._{11}$ 91°C		60
o-Clor-benzonitril	*o*-Cloranilină	*p.t.* 43°C (alcool/apă)		70
p-Clor-benzonitril	*p*-Cloranilină	*p.t.* 90°C (alcool/apă)		80
p-Nitro-benzonitril	*p*-Nitroanilină	*p.t.* 146°C (alcool/apă)		75

Obţinerea *acidului tiosalicilic* din acid antranilic: ALLAN, C. F. H., McKAY, D. P., „Org. Syntheses", Coll. Vol. II, (1943), 580. Acest mod de lucru combină o reacţie Sandmeyer cu reducerea unei disulfuri (vezi D.8.5).

2,4-Diclor-toluen din 2,4-diaminotoluen: HODGSON, H. H., WALKER, J., *J. Chem. Soc.* (London), **1935**, 530.

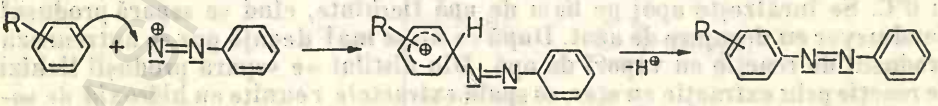
8.3.3. Azocuplarea [1]). Coloranţi azoici

Ionii de diazoniu posedă la atomul de azot terminal [2]) proprietăţi electrofile (o deficienţă de electroni), aşa cum rezultă din următoarea formulare:



[8.29]

Din acest motiv, ei sînt capabili să dea reacţii de substituţie electrofilă cu aromatele (azocuplare), o reacţie care se poate alătura substituţiilor tipice electrofile de la aromate (nitrare, halogenare, sulfonare etc.):



Complex σ Azoderivat

[8.30]

[1]) De proprietăţile electrofile nu răspunde *sarcina*, ci deficitul de electroni.
[2]) În limba română se foloseşte mult termenul „cuplare" (N.T.)

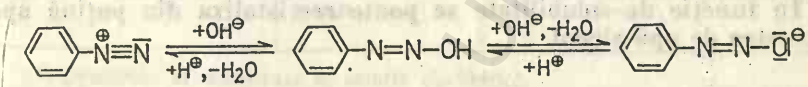
Din cauza sarcinii pozitive delocalizate, ionii de diazoniu nu constituie reactanți electrofili eficienți astfel încît se pot substitui numai aromatele puternic bazice. În general, azocuplarea se limitează la amine aromatice (efect $+M$ puternic al grupării amino) și fenoli (efect $+M/+I$ puternic al oxigenului din ionul de fenolat, care este de fapt agentul reactant propriu-zis, vezi D.5.1.2). Numai în cazuri izolate, reacționează și (poli) fenol-eterii și poli-alchilaromatele (vezi mai jos).

Din cauza reactivității reduse, ionii de diazoniu sînt foarte selectivi (vezi și D.5.1.2), astfel încît se formează în general (pe lîngă puțin *orto*-derivat) în exclusivitate azobenzenii *p*-substituiți.

În concordanță cu așteptările teoretice, substituenții $-I$ și $-M$ din ionul de diazoniu îi măresc reactivitatea față de aromate, iar grupările $+I$ și $+M$ o reduc.

În timp ce de exemplu, ionul de fenildiazoniu abia mai reacționează cu floroglucintrimetileterul, ionul de *p*-nitro-fenildiazoniu reacționează chiar cu rezorcin-dimetileterul. Sărurile de 2,4-dinitrofenil diazoniu cuplează cu anisolul, iar ionul 2,4,6-trinitrat poate să reacționeze chiar și cu mesitilen.

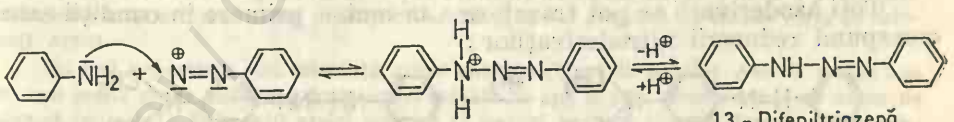
Pentru fiecare reacție de cuplare există o valoare optimă de *p*H. În mediu puternic acid nu are loc în general reacția nici cu aminele aromatice și nici cu fenolii. Concentrația în amină liberă este prea mult micșorată datorită formării de sare. (De ce nu atacă ionul de diazoniu sarea de amoniu?). De asemenea și concentrația ionilor de fenolat este foarte mică în soluția acidă, deoarece disociația fenolului este împiedicată. În mediu alcalin în schimb, cu toate că tendința spre o substituție electrofilă nu este atenuată la amină, și la fenol este chiar accentuată datorită formării de sare, concentrația ionului de diazoniu este însă foarte mică, deoarece se formează diazotatul [1]) [8.31], III, care nu este capabil să cupleze:



I II III [8.31]

Condițiile cele mai favorabile pentru diazocuplarea în cazul aminelor (component de cuplare) sînt deci un mediu slab acid, iar în cazul fenolilor un mediu slab alcalin.

Cu amine primare și secundare sărurile de diazoniu cuplează în soluție neutră sau foarte slab acidă, de preferință la azotul aminic în poziția cu densitatea de electroni maximă. Se formează triazene 1,3-disubstituite. O asemenea triazenă apare de exemplu, dacă la diazotarea anilinei s-a folosit prea puțin acid (precipitat de culoarea galben-canar):



I II III

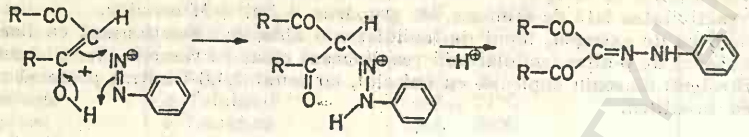
1,3 - Difeniltriazenă
(Diazoaminobenzen)

[8.32]

[1]) Diazotații, în contrast cu sărurile de diazoniu, sînt combinații stabile. Prin acidularea unei soluții de diazotat se obține reversibil combinația de diazoniu. Diazotații pot exista în 2 forme (ca diazotat *sin-* (normal) respectiv *anti-* (*izo*). A se informa din manuale!

Această reacție este însă reversibilă și anume chiar la acea aciditate a soluției la care cuplarea în poziția *para* încă nu este serios împiedicată. Deci într-o soluție cu *p*H potrivit se poate realiza izomerizarea triazenei la aminoazoderivat; fragmentele rezultate din descompunerea diazoaminoderivatului, [8.32]), I și II se unesc apoi conform [8.30].

Derivații de diazoniu se cuplează și cu grupări metilenice alifatice reactive, așa cum există în β-cetoesteri și β-dicetone. Se formează fenilhidrazone:



[8.33]

Mod de lucru general pentru azocuplare (tabelul 8.34)

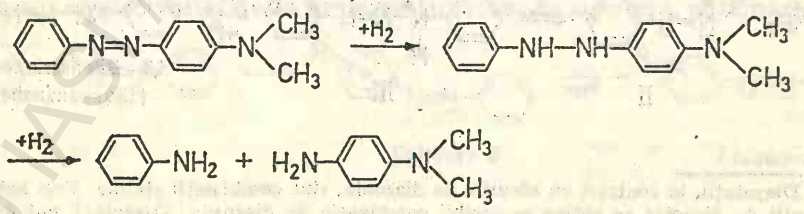
A. Cuplarea în soluție slab acidă (cu amine).

La o soluție de 0,1 moli din componenta de cuplare în cantitatea echivalentă de acid mineral 1 N respectiv în cazul aminoacizilor în cantitatea echivalentă de hidroxid de sodiu 1 N, se adaugă la 5—10°C o soluție de sare de diazoniu [1]) preparată din 0,1 moli amină (preparare la D.8.2.1), sub răcire și agitare. Din soluția acidă de colorant se separă colorantul prin neutralizare cu sodă și salifiere cu clorură de sodiu, obținîndu-se o sare colorată. În funcție de solubilitate se poate recristaliza din puțină apă sau un amestec de apă-alcool.

B. Cuplarea în soluție alcalină (cu fenoli).

La o soluție de 0,1 moli de fenol în 0,2 moli hidroxid de sodiu 2 N (pentru fiecare grupare acidă din componenta de cuplare trebuie adăugată o cantitate echivalentă de alcalii) se adaugă încet și sub agitare, la 5—10°C, o soluție de 0,1 moli de amină diazotată [1]) (preparare vezi D.8.2.1). Se controlează *p*H-ul soluției cu hîrtie indicator și apoi se mai adaugă bază pentru menținerea alcalină a soluției. Precipitarea colorantului se desăvîrșește prin salifiere cu clorură de sodiu și apoi se purifică prin spălare cu apă rece.

Toți azoderivații se pot transforma în amine primare în condiții care corespund reducerii nitroderivaților:



[8.35]

[1]) vezi nota de picior 1, pag. 578.

Tabelul 8.34

Coloranți azoici

Produs final	Diazocomponentă Componentă de cuplare	Varianta	Constante fizice Culoarea soluției	Randament %
Sarea de sodiu a acidului (*p*-dimetilamino-fenilazo)-benzen-4-sulfonic (Heliantină, Metilorange)	Acid sulfanilic *N*, *N*-Dimetil-anilină	A	acid : roșu alcalin : galben	80
Sarea de sodiu a acidului 2-(*p*-dimetilamino-fenilazo)-benzoic (Roșu de metil)	Acid antranilic *N*,*N*-Dimetil-anilină	A	acid : roșu alcalin : galben	80
Sarea disodică a acidului difenil-*p*, *p*'-bis-/azo-(2)-naftilamin-(1)-sulfonic-4-/(Roșu Congo	Benzidină [1]) Acid naftoic	A	acid : albastru alcalin : roșu	80
Sarea de sodiu a acidului/2-hidroxi-naftilazo-(1)/-benzen-*p*-sulfonic (β-Naftolorange, Orange II)	Acid sulfanilic β-Naftol	B	orange	80
1-(*p*-Nitro-fenilazo)-naftol-(2) (Pararoșu)	*p*-Nitroanilină β-Naftol	B	*p.t.* 246°C (toluen) roșu	80
Acid 5-(p-Nitro-fenil-azo)-salicilic [2])	*p*-Nitroanilină Acid salicilic	B	*p.t.* 258°C (acid acetic glacial) acid : galben alcalin : brun	80
1-(Fenilazo)-naftol-(2)	Anilină β-Naftol	B	*p.t.* 130°C (apă/alcool) roșu)	80

[1]) Benzidina se diazotează în soluție clorhidrică.

[2]) Produsul se formează întîi sub formă de soluție de sare alcalină și apoi se precipită cu acid clorhidric.

Deci prin azocuplare se poate introduce o grupare amino primară în componenta de cuplare. Se obțin astfel *o*-, respectiv *p*-diamine sau aminofenoli, care sînt mai greu accesibili prin alte metode.

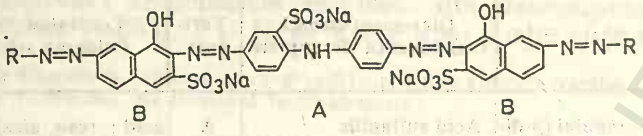
Azocuplarea se folosește pe scară largă pentru obținerea *coloranților azoici*. Această clasă de coloranți constituie circa jumătate din producția globală de coloranți. A se informa din manuale despre tipurile mai importante de coloranți.

Prin combinarea sărurilor de diazoniu de la o serie de amine (aniline substituite, naftilamine ș.a.) cu diferite componente de cuplare (amine, fenoli, naftilamine, naftoli, pirazolone, acizii sulfonici ai acestora și alți produși de substituție) s-a preparat un număr mare de coloranți azoici.

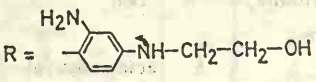
Cei mai importanți sînt coloranții azoici anionici (liberi de metale). Aceștia conțin una sau mai multe grupe sulfonice, devin astfel solubili în apă și prin disociere dau un anion de colorant (numele !). Coloranții azoici anionici se împart în două clase în funcție de proprietățile lor de vopsire pe diferite substraturi. *Coloranții azoici acizi* (de ex. Orange II, vezi tabelul 8.34) servesc la colorarea substraturilor cu grupări bazice (lînă, mătase, poliamidă, piele), iar *coloranții azoici direcți* („coloranți azoici substantivi") se folosesc pentru colorarea fibrelor celulozice nemordantate (bumbac, pînză de in, celuloză regenerată).

Primul colorant azoic direct a fost roșul Congo (vezi tabelul 8.34). Din cauza rezistenței sale reduse, nu mai prezintă importanță drept colorant textil. Astăzi s-a redus mult, respectiv a stagnat producția tuturor coloranților care derivă de la benzidina carcinogenă.

Un produs de înlocuire al coloranților benzidinici, fabricat în cantități relativ mari, îl constituie colorantul Cotonerol AB — Farbwerke Wolfen RDG (Benzonerol ABS — Farbwerke Bayer, Colour Index Direct Black 32).



B A B



C

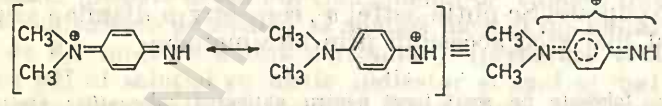
A se discuta sinteza acestui tetrazocolorant prin cuplarea acidului 4,4-diamino-difenilaminosulfonic-(2) bisdiazotat [A] cu 2 moli din așa-numitul acid γ/B; acid 2-amino-naftol-(8)-sulfonic(6)/ în mediu alcalin, apoi din nou bisdiazotare a grupării amino provenite din acidul-γ și cuplarea cu 2 moli *m*-hidroxi-etilamino-anilina [C].

De asemenea sînt solubili în apă *coloranții azoici cationici* („bazici"), care cîștigă o importanță tot mai mare pentru colorarea fibrelor poliacrilonitrilice. Așa-numiții *coloranți de developare* sînt în schimb substanțe insolubile în apă, care se prepară direct pe fibră prin cuplarea componentelor. Colorantul roșu para (vezi tabelul 8.34) prezintă doar un interes istoric, astăzi fiind importanți numai coloranții azotolici provenind de la Naftol AS și compuși în ruditi, la care componentele de cuplare sînt arilamidele acidului 3-hidroxi-naftol-(2) (vezi D.5.1.7.6) și a altor acizi carboxilici cu grupare hidroxilică învecinată.

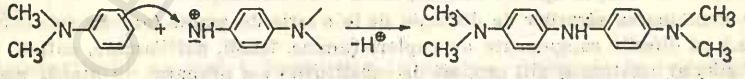
Anumiți coloranți azoici greu solubili în apă au importanță tehnică, în calitate de *coloranți de dispersie* pentru vopsirea fibrelor hidrofobe, ca poliesteri, triacetat de celuloză, precum și poliacrilonitrilul și poliamida. Acești coloranți nu conțin grupări sulfonice, însă vopsesc fibrele hidrofobe dintr-o dispersie apoasă prin intermediul soluției diluate, veritabile formate cu ajutorul unui agent auxiliar (Carrier).

În vopsirea textilă, coloranții azoici *complexanți* cu conținut de metale joacă un rol tot mai mare *Azopigmenții* (pulberi de coloranți complet insolubili) sînt de asemenea deseori complecși metalici sau săruri insolubile metalice.

O reacție strîns înrudită azocuplării este reacția sărurilor chinoniminelor și chinondiiminelor cu amine aromatice și fenoli, cînd se obțin leucoderivații indofenolilor respectiv indaminelor[1]), de exemplu :

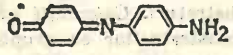


[8.36]

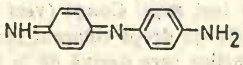


Leucoclerivat al verdelui lui BINSCHEDLER

[1]) Indofenolii sînt aminoderivați ai fenilchinonmonoiminei; substanța de bază:

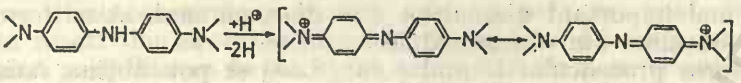


Indaminele sînt aminoderivați ai fenilchinondiiminei; substanța de bază:



Deoarece derivaţii chinonici se obţin de obicei în mediul de reacţie prin dehidrogenare, de exemplu cu bicromat de sodiu, din diaminele respectiv aminofenolii corespunzători (vezi D.6.4.1) aceste reacţii se denumesc şi *„cuplări oxidative"*.

Leucoderivaţii se transformă în coloranţi în mediul de reacţie oxidant:

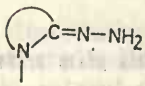


[8.37]

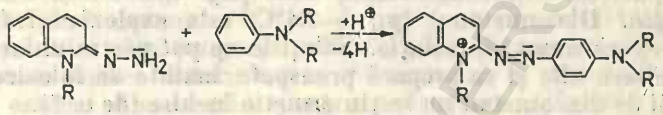
I IIa IIb

A se explica colorarea ionului II (vezi şi A.3.6.1 şi D.5.1.7.5).

Prin metoda cuplării oxidative sînt accesibili şi coloranţii azoici, dacă hidrazonele heterociclice de tipul:



reacţionează cu amine aromatice şi fenoli, respectiv cu derivaţi cu metilen activ, de exemplu:



[8.38]

Indofenolii şi indaminele nu prezintă importanţă în calitate de coloranţi textili din cauza sensibilităţii lor mari la acizi (vezi hidroliza chinoniminelor, D.6.4.2). Sînt însă produşi intermediari importanţi pentru obţinerea altor coloranţi, mai ales pentru aşa-numiţii coloranţi cu sulf, care rezultă prin încălzire cu polisulfuri alcaline (vezi manualele!).

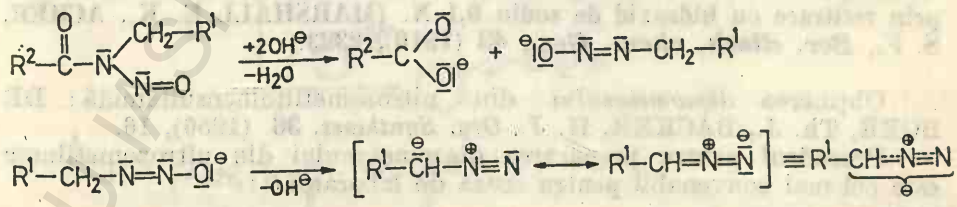
Coloranţii care se formează la developarea filmelor colorate sînt în cea mai mare parte indofenoli şi indamine. Ei se formează prin cuplarea produşilor de oxidare a revelatorului (derivaţii *p*-fenilen-diaminei) cu componente (de ex. naftoli), care există în straturile filmului.

O importanţă tot mai mare o au la ora actuală sărurile de diazoniu pentru înregistrare de informaţii. Fiind sensibili la lumină, molecular disperşi, ei permit în combinaţie cu reacţia de cuplare prepararea materialelor de înregistrare cu o capacitate de rezoluţie foarte mare (de exemplu în diazomicrofilme). A se informa din manuale despre diazotipia clasică (copierea la lumină).

8.4. Cîteva reacţii ale diazoderivaţilor alifatici

8.4.1. Obţinerea diazoalcanilor

Diazoalcanii nu se pot prepara prin diazotarea alchil-aminelor primare, deoarece în molecula acestora nu există hidrogen activat în α, astfel încît ionul de alchildiazoniu format intermediar se descompune mai rapid cu eliminare de N_2, decît să se deprotonizeze la diazoalcan. De aceea se foloseşte o metodă indirectă pentru prepararea diazoalcanilor: alchilamina primară acilată se nitrozează, iar acil nitroazoalchilamina se scindează în mediu alcalin:



[8.39]

Diazotatul intermediar astfel format se descompune în diazoalcan.

Din multitudinea de nitrozamide, cîteva s-au dovedit convenabile pentru obținerea preparativă a diazoalcanilor, mai ales nitrozoalchilureele, nitrozoalchiluretanii și nitrozalchilotoluen-sulfonamidele.

Cel mai important diazoalcan este diazometanul. A se formula reacția de obținere din nitrozamidele amintite!

Conform procedeului formulat în [8.39] se pot obține satisfăcător numai diazoalcanii inferiori, deoarece randamentele scad mult cu creșterea lungimii catenei restului alchilic. Diazoalcanii superiori se pot obține cu randamente bune prin piroliza în vid a sărurilor de litiu a tosilhidrazonelor [1]). A se formula această reacție!

Obținerea diazometanului din nitrozometiluree

Manipularea nitrozometilureii, vezi pag. 578.
***Atenție!* Diazometanul (*p.f.* — 24°C) este exploziv și foarte toxic. Se prepară numai în soluție. Soluțiile se pot păstra chiar la rece numai cîteva zile și se prepară proaspete înainte de folosire. Vasele cu soluții de diazometan nu se țin ermetic închise (de ce?).**
Toate lucrările cu preparatul acesta se efectuează după un paravan de protecție și sub o nișă cu tiraj bun (vezi și *Org. Syntheses* 40 (1960), supliment).

Într-un flacon Erlenmeyer se introduc sub agitarea continuă a vasului 0,1 moli nitrozometiluree în porțiuni mici în 100 ml eter răcit, care plutește peste 35 ml hidroxid de potasiu de 40%. Temperatura să nu depășească +5°C. După 10 minute de la ultimul adaos se decantează soluția eterică de diazometan și se usucă 3 ore pe puțin hidroxid de potasiu solid.

Această metodă se poate folosi și la scară semimicro.

Determinarea conținutului de diazometan.

a) Gravimetric: prin tratarea diazometanului cu acid *p*-brombenzoic în exces (vezi și D.8.4.2. Mod de lucru general pentru metilarea acizilor carboxilici). Excesul de acid se îndepărtează cu soluție de carbonat de sodiu, apoi se cîntărește esterul. Eventual se poate determina și indicele de saponificare (vezi D.7.1.5.3) și să se recalculeze pentru conținutul de diazometan.

b) Titrimetric: o cotă parte din soluția de diazometan se tratează cu soluție eterică de acid benzoic 0,2 N. Acidul nereacționat se determină prin retitrare cu hidroxid de sodiu 0,1 N. (MARSHALL E. K., ACREE, S. F., *Ber. dtsch, chem. Ges.*, 43 (1910), 2323.)

Obținerea *diazometanului* din nitrozometiltoluensulfamidă: DE BOER, Th. J., BACKER, H. J., *Org. Syntheses*, 36 (1956), 16.

Procedeul pentru prepararea diazometanului din nitrozometiluree este cel mai convenabil pentru scara de laborator.

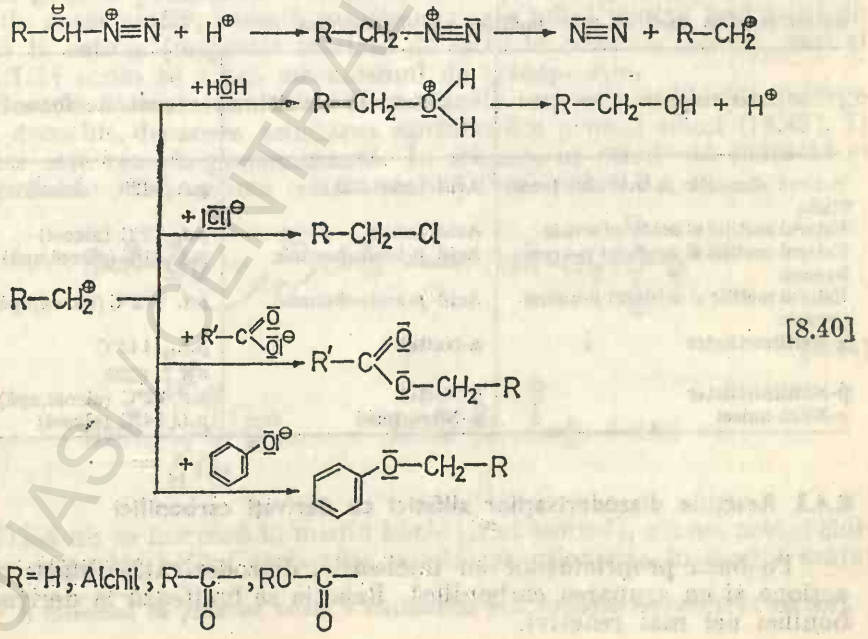
[1]) vezi KAUFMANN, G. M., ș.a., *J. Amer. Chem. Soc.*, 87 (1965), 935—937.

8.4.2. Reacţiile diazoderivaţilor alifatici cu acizi protonici

Diazoderivaţii alifatici au proprietăţi *nucleofile*, aşa cum rezultă din formulările [8.16] şi [8.39]. Mai ales atomul de carbon învecinat cu gruparea diazo constituie un centru bazic (de ce?) care poate fi accesibil atacului reactivilor electrofili, de exemplu protoni. La adiţia unui proton se elimină posibilitatea de conjugare a grupării diazo cu restul moleculei. Energia acestui produs intermediar este aşa de mare, încît se elimină imediat şi ireversibil azot, formîndu-se astfel un ion de carbeniu, care se stabilizează în mod obişnuit prin acceptarea unui partener nucleofil, vezi [8.40]. La diazoalcani (cu excepţia diazometanului) este posibilă şi formarea de olefină.

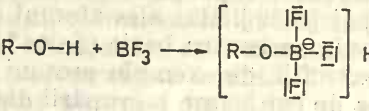
Capacitatea de reacţie a diazoderivaţilor alifatici cu acizi protonici depinde de bazicitatea lor. Aceasta scade în modul aşteptat de la diazometan respectiv diazoalcani la esterul diazoacetic, la diazocetone şi la α-diazodicarbonilderivaţi. Derivaţii α-diazodicarbonilici sînt deja stabili faţă de ionul de hidroxoniu. Viteza de reacţie a diazoderivaţilor alifatici cu acizi protonici este proporţională cu *p*H-ul mediului de reacţie. De aceea se poate aplica determinarea volumetrică a azotului, care se elimină din esterul diazoacetic, pentru măsurarea *p*H-ului.

Prepararea esterilor metilici ai acizilor carboxilici şi a fenilmetileterilor din diazometan şi acizi carboxilici respectiv fenoli după [8.40] are importanţă preparativă şi analitică. Reacţiile decurg cantitativ şi în condiţii foarte blînde, astfel încît se pot metila de exemplu şi substanţe naturale foarte sensibile. Deoarece cationul metilic nu are cerinţe sterice deosebite la esterificare, pot reacţiona cu diazometanul şi acizii împiedicaţi steric.



[8.40]

Aciditatea alcoolilor nu este suficientă pentru ca să reacționeze cu diazometan la metileteri. Adaosul de cantități catalitice de trifluorură de bor permite însă și eterificarea:



[8.41]

Mod de lucru general pentru metilarea acizilor carboxilici și a fenolilor cu diazometan (tabelul 8.42)

Atenție! **Diazometanul este toxic și exploziv! A se lucra sub nișă și după paravan de protecție (vezi și D.8.4.1).**

0,1 moli din combinația de alchilat se dizolvă în metanol/apă (10 : 1) și se tratează la temperatura camerei și sub agitare într-un balon sau pahar, cu atîta soluție eterică de diazometan, pînă cînd se menține o ușoară colorație galbenă respectiv pînă cînd adaosul de soluție de diazometan nu mai produce degajare de azot.
(Atenție! Spumegarea se evită prin adăugare lentă!) Se evaporă solventul la vid, iar reziduul se reia cu eter. Apoi se spală cu hidroxid de sodiu diluat și apă, se usucă cu sulfat de magneziu și se purifică esterul respectiv eterul fenolic, după distilarea solventului, prin cristalizare sau distilare la vid.

Această metodă este convenabilă și pentru preparări semimicro și analiză calitativă.

Tabelul 8.42

Esteri și eteri metilici prin metilare cu diazometan

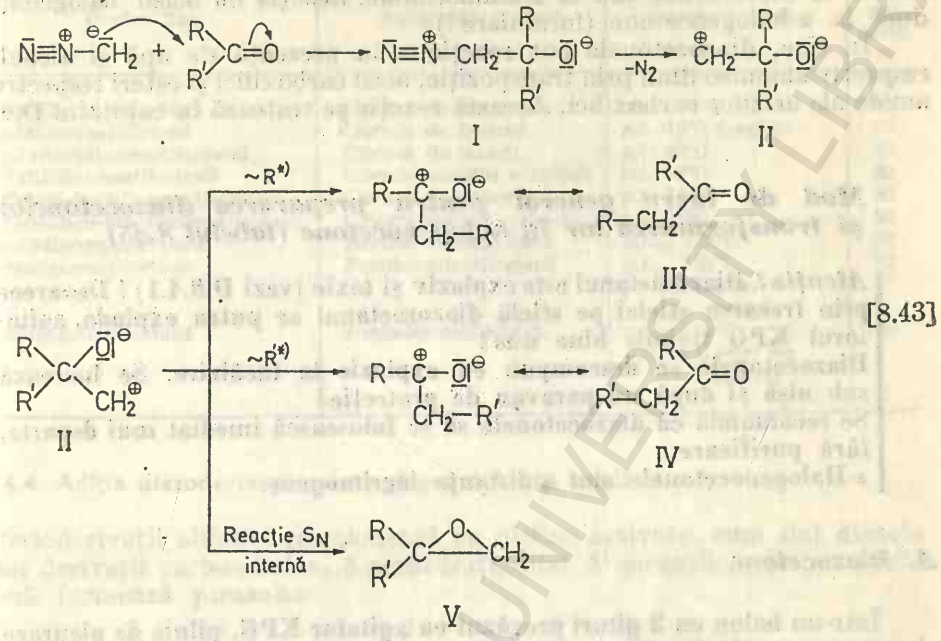
Ester respectiv eter	Substanță inițială	Constante fizice	Randament %
Esterul dimetilic al acidului tereftalic	Acid tereftalic	*p.t.* 142°C (alcool)	80
Esterul metilic al acidului anisic	Acid anisic	*p.t.* 49°C (alcool)	70
Esterul metilic al acidului *p*-brom-benzoic	Acid *p*-brom-benzoic	*p.t.* 81°C (alcool/apă)	80
Esterul metilic al acidului *p*-amino-benzoic	Acid *p*-aminobenzoic	*p.t.* 112°C (alcool/apă)	50
α-Naftilmetileter	α-Naftol	$p.f._{15}$ 144°C n_D^{20} 1,6225	50
β-Naftilmetileter	β-Naftol	*p.t.* 72°C (alcool/apă)	50
p-Nitro-anisol	*p*-Nitro-fenol	*p.t.* 54°C (alcool)	65

8.4.3. Reacțiile diazoderivaților alifatici cu derivați carbonilici

Pe baza proprietăților lor nucleofile, diazoderivații alifatici pot reacționa și cu gruparea carbonilică. Reacția se limitează la derivații carbonilici cei mai reactivi.

Cele mai importante reacții ale diazometanului sînt acelea cu aldehide, cetone, halogenuri de acizi și anhidride de acizi. Esterul diazoacetic, în schimb, reacționează cu aldehide, dar nu și cu cetone.

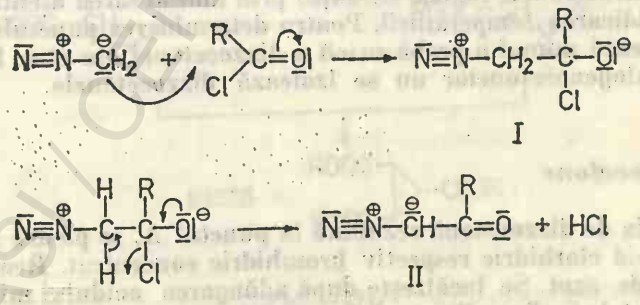
Adiția diazometanului la aldehide și cetone are următorul curs:



[8.43]

În general predomină transpozițiile la produși [8.43], III respectiv IV. Din acest motiv, această reacție se poate folosi pentru prelungiri de catenă la cetone (respectiv mărirea de ciclu la cetonele ciclice), vezi și D.9.1.1.3; acolo se arată mecanismul de transpoziție.

Reacția diazometanului cu cloruri acide respectiv anhidride decurge puțin deosebit, deoarece scindarea azotului din primul aduct ([8.43], I) nu mai este reacția predominantă. În schimb, se scindează hidracid și se formează α-diazocetona relativ stabilă (vezi și D.8.2.1):



[8.44]

Dacă nu se lucrează în mediu bazic (trietilamină), atunci acidul clorhidric respectiv acidul carboxilic scindat reacționează în modul arătat

* R înseamnă că produsul suferă o transpoziție prin migrarea restului R; (vezi D.9).

mai sus ([8.40]) cu încă o moleculă de diazoderivat, formînd clorură de metil respectiv un ester metilic.

α-Diazocetonele sînt produşi intermediari importanţi. Ele se pot reduce la metilcetone sau la α-aminocetone. Reacţia cu acizii halogenaţi duce la α-halogencetone (formulare !).

În fine, diazocetonele pot reacţiona în prezenţă de apă şi alcooli respectiv amoniac dînd prin transpoziţie, acizi carboxilici şi esteri respectiv amide ale acizilor carboxilici. Această reacţie se tratează în capitolul D.9.

Mod de lucru general pentru prepararea diazocetonelor şi transformarea lor în halogenocetone (tabelul 8.45)

Atenţie! **Diazometanul este exploziv şi toxic (vezi D.8.4.1) ! Deoarece prin frecarea sticlei pe sticlă diazometanul ar putea exploda, agitatorul KPG trebuie bine uns !**
Diazocetonele se descompun cu explozie la încălzire. Se lucrează sub nişă şi după un paravan de protecţie !
Se recomandă ca diazocetonele să se folosească imediat mai departe, fără purificare.
α-Halogenocetonele sînt substanţe lacrimogene.

A. Diazocetone

Într-un balon cu 3 gîturi prevăzut cu agitator KPG, pîlnie de picurare şi termometru în interior se introduce o soluţie eterică de diazometan, care a fost preparată din 0,4 moli nitrozometiluree după modul de lucru din D.8.2.1. Peste aceasta se picură sub agitare şi răcire la 0°C o soluţie de 0,1 moli clorură de acid în 100 ml eter. Reacţia are loc rapid cu degajare de gaz. După terminarea adăugării clorurii de acid se mai lasă amestecul să stea o oră la temperatura camerei.

Diazocetonele sînt greu solubile în eter din cauza caracterului lor polar şi se pot precipita prin răcire la —20°C din soluţiile lor după care se pot filtra. Diazocetonele lichide se obţin prin amestecarea atentă a soluţiei în vid fără ridicarea temperaturii. Pentru determinarea punctului de topire se recristalizează numai o probă *mică* a diazocetonei din eter. Pentru prepararea α-halogenocetonelor nu se izolează diazocetonele.

B. Halogenocetone

La soluţia de diazocetonă rezultată la punctul A, se picură sub agitare 100 ml de acid clorhidric respectiv bromhidric concentrat. Reacţia începe cu degajare de azot. Se încălzeşte după adăugarea acidului mineral o oră pe baia de apă la reflux. După răcire se diluează amestecul de reacţie cu de 3 ori volumul de apă, apoi se separă faza eterică, se spală cu o soluţie de bicarbonat de sodiu şi se usucă cu sulfat de magneziu. Halogenocetonele se izolează prin distilare în vid.

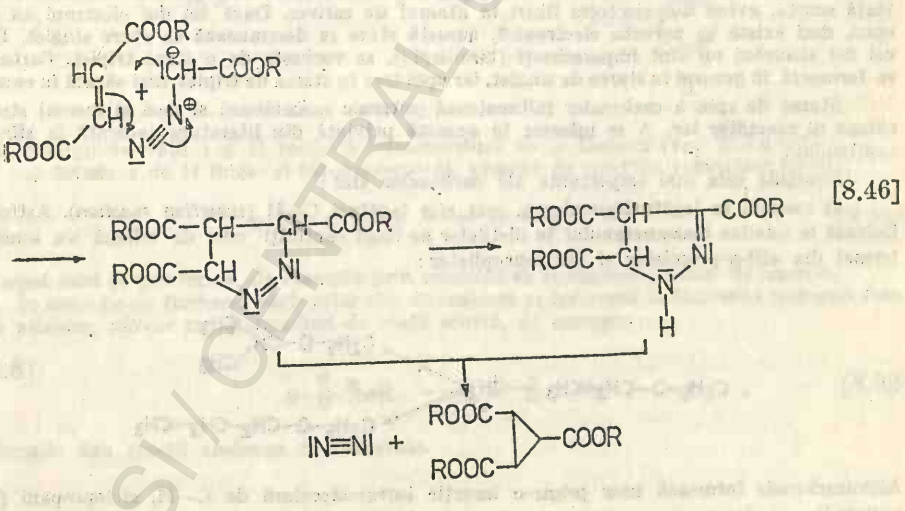
Tabelul 8.45

Obținerea diazocetonelor și halogencetonelor

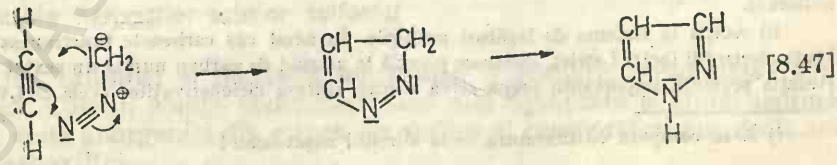
Produs final	Substanță inițială	Constante fizice	Randament %
Benzildiazometilcetonă	Clorură de fenacetil	ulei	80
Fenildiazometilcetonă	Clorură de benzoil	*p.t.* 49°C (expl.)	70
Heptadecildiazometilcetonă	Clorură de stearil	*p.t.* 69°C	80
α-Naftildiazometilcetonă	Clorura acidului α-naftoic	*p.t.* 56°C	80
p-Metoxi-fenildiazometilcetonă	Clorură de anisoil	*p.t.* 84°C	80
Octametilen-bis-diazometilcetonă	Clorura acidului sebacic	*p.t.* 91°C	80
Benzildiazometilcetonă	Benzilclormetilcetonă	$p.f._{19}$ 134°C	80
Fenildiazometilcetonă	Fenilbrommetilcetonă	$p.f._{18}$ 135°C *p.t.* 50°C (eter de petrol)	80
Fenildiazometilcetonă	Fenilclormetilcetonă	$p.f._{14}$ 140°C *p.t.* 59°C (eter de petrol)	70

8.4.4. Adiția diazoderivaților la legătura dublă și triplă

Diazoderivații alifatici reacționează cu olefine activate, cum sînt dienele sau derivații carbonilici α, β-nesaturați, dînd Δ^1-pirazoline, iar cu acetilenă formează pirazoli:



[8.46]



[8.47]

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Δ^1-Pirazolinele formate se izomerizează imediat sau prin încălzire la Δ^2-pirazoline. La temperaturi mai mari (150—200°C), acestea din urmă elimină azot elementar şi trec în ciclopropani (în amestec cu derivaţi α, β-nesaturaţi). Reacţia constituie o metodă dintre cele mai importante de obţinere a sistemului ciclopropanic.

Etapa de adiţie a diazoderivatului la olefină sau acetilenă se formulează ca cicloadiţie 1,3-dipolară. Diazoderivatul funcţionează în acest caz ca dipol cu o sarcină formală pozitivă şi negativă în poziţia 1,3. Acest dipol se adiţionează la partenerul de reacţie nesaturat — dipolarofilul — — cu o deplasare ciclică de electroni şi cu formarea sistemului cu ciclul de cinci.

Capacitatea de adiţie a diazoderivaţilor scade în ordinea diazometan > ester diazoacetic > diazocetone > derivaţi diazo-β-dicarbonilici, iar cea a derivaţilor nesaturaţi scade cu creşterea mezomeriei substituenţilor la legătura multiplă. Cicloadiţia 1,3-dipolară este un principiu de sinteză mult folosit la heterocicluri cu inel de cinci [1]).

Formulaţi reacţia analoagă între esteri acetilendicarboxilici şi esteri diazoacetici !

8.4.5. Formarea carbenelor şi reacţiile acestora

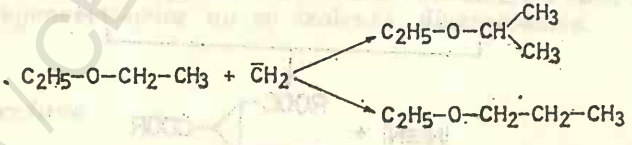
Diazoderivaţii alifatici scindează azotul lor chiar şi în absenţa unui partener de reacţie electrofil, de exemplu prin piroliză, prin iradiere cu lumină ultravioletă sau în prezenţa catalizatorilor (ioni de cupru şi argint, vezi şi descompunerea α-diazocetonelor, D.8.4.3).

Carbenele (metilenele) care se formează în aceste reacţii sînt produşi intermediari cu viaţă scurtă, avînd doi electroni liberi la atomul de carbon. Dacă cei doi electroni au spin opus, deci există ca pereche electronică, această stare se desemnează ca stare singlet. Dacă cei doi electroni nu sînt împerecheaţi (biradical !), se vorbeşte de o stare triplet. Carbenele se formează în general în starea de singlet, iar apoi trec în starea de triplet mai săracă în energie.

Starea de spin a carbenelor influenţează puternic mecanismul şi deci şi mersul stereochimic al reacţiilor lor. A se informa în această privinţă din literatura indicată la sfîrşitul capitolului !

Reacţiile cele mai importante ale carbenelor sînt :

a) inserţia în legături covalente, mai ales legături C—H (*insertion reaction*). Astfel se izolează la fotoliza diazometanului în dietileter pe lîngă cantităţi mici de etilenă un amestec format din etil-*n*-propileter şi etilizopropileter :



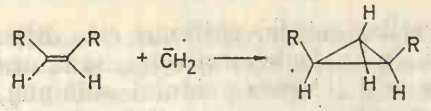
[8.48]

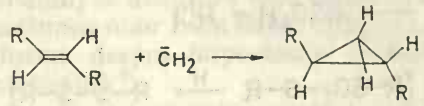
Alchilcarbenele formează uşor printr-o inserţie intramoleculară de C—H, ciclopropani (formulare !).

b) Adiţia la sisteme de legături multiple. În acest caz carbenele funcţionează ca reactanţi electrofili (acizi Lewis), deoarece posedă la atomul de carbon numai un sextet electronic. Reacţia prezintă importanţă preparativă pentru sinteza cicloderivaţilor (vezi D.4.4). În afară

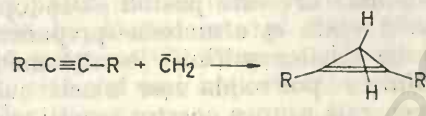
[1]) A se compara cu literatura de la sfîrşitul capitolului !

de aceasta, este de multe ori posibil să se obțină pe această cale produși unitari din punct de vedere steric. Din *cis*-olefine se formează *cis*-ciclopropani, din *trans*-olefine, *trans*-ciclopropani:

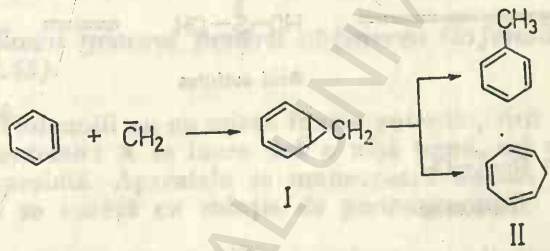




[8.49]



De asemenea și aromatele adiționează cu ușurință carbene. Astfel de exemplu se formează din benzen și metilen prin intermediul combinației nesaturate [8.50] I, produsul II și printr-o reacție de inserție și toluen:



[8.50]

A se denumi derivații I și II conform nomenclaturii de la Geneva (vezi D.4.4.1)!

c) Scindare de H intra- și intermoleculară, urmată de reacțiile radicalilor formați:

[8.51]

În acest mod se pot forma, de exemplu prin combinarea radicalilor produși de inserție.

În analogie cu formarea carbenelor din diazoalcani se formează la termoliza respectiv fotoliza azidelor, *nitrene* ca intermediari de viață scurtă, de exemplu:

[8.52]

Nitrenele dau reacții analoage cu carbenele.

8.5. Reacțiile derivaților acizilor sulfonici

Acizii sulfonici și derivații lor conțin o grupare carbonilică sulfanaloagă. Totuși, aceste combinații sînt mai apropiate acidului sulfuric și altor acizi anorganici din punct de vedere al comportării lor, decît acizilor carboxilici.

Astfel, esterii sulfonici se saponifică cu scindare O-alchil și se pot folosi pentru alchilări, în contrast cu cei mai mulți esteri carboxilici (vezi tabelul 2.4).

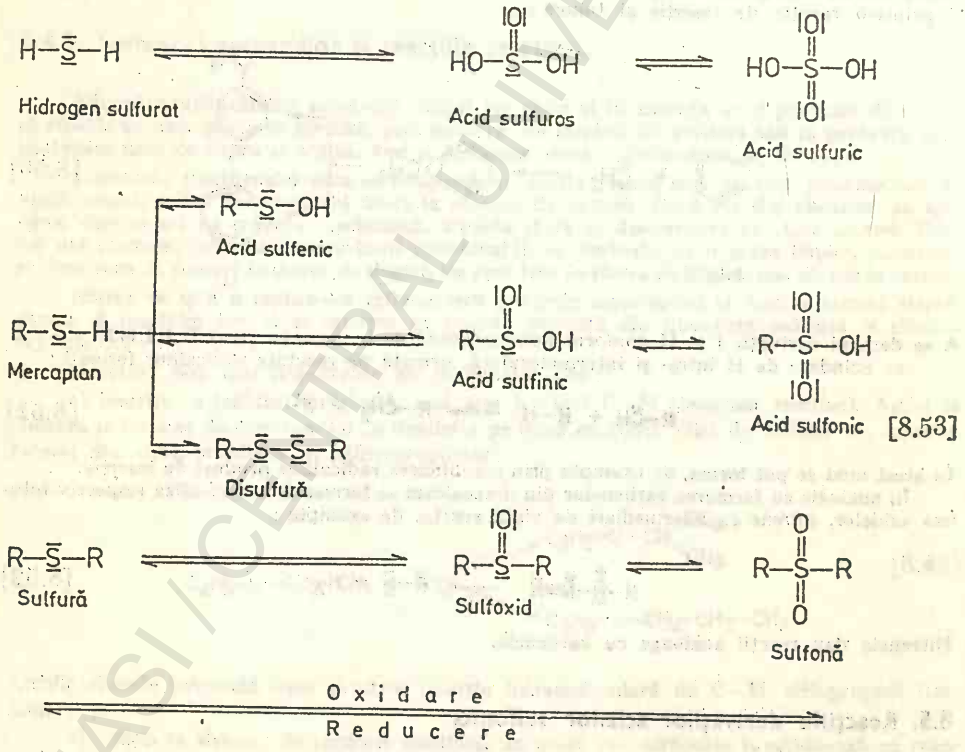
Reducerea derivaților acizilor sulfonici este dificilă, analog cu acea a acizilor carboxilici. În analogie cu aceștia, și în acest caz, cel mai ușor se reduce clorura de acid (clorura acidului sulfonic), cînd se pot obține acizi sulfinici și mercaptani respectiv tiofenoli:

$$RSO_2Cl + 2H \longrightarrow RSO_2H + HCl$$

$$2RSO_2H \xrightarrow{H} [R{-}SO_2{-}S{-}R \xrightarrow{H} R{-}S{-}S{-}R] \xrightarrow{H} 2RSH \qquad [8.53]$$

În condiții corespunzătoare este posibil să se oprească reducerea în faza acizilor sulfinici. Aceasta este metoda preparativă cea mai importantă pentru prepararea acizilor sulfinici (o altă metodă vezi la [8.27]).

Invers, acizii sulfinici se pot oxida ușor la acizi sulfonici. Următoarea schemă dă o privire generală asupra acestor reacții redox și o comparație cu derivații cu sulf anorganici analogi:



Pentru prepararea mercaptanilor se folosesc ca reducători metalele nenobile (de exemplu praf de zinc) în soluție acidă, iar pentru sinteza tiofenolilor se folosește cu succes fosforul roșu în prezență de iod. Reducerea catalitică este mai puțin convenabilă, deoarece mercaptanii otrăvesc

catalizatorii. În afara reducerii clorurilor acizilor sulfonici, mercaptanii (nu însă și tiofenolii) se pot prepara și prin substituție din halogenuri (vezi D.2.5.5).

Mercaptanii și tiofenolii sînt foarte sensibili față de oxidanți, trecînd în disulfuri. Aceasta se întîmplă de multe ori chiar numai prin contact cu oxigenul din aer și de aceea la prepararea și prelucrarea lor se lucrează sub atmosferă de gaz inert (azot, hidrogen) (vezi și D.2.5.5). Trecerea de la mercaptan (tiofenol) la disulfură este reversibilă; disulfurile se scindează din nou sub acțiunea unor reducători blînzi, în mercaptani respectiv tiofenoli. (A se informa despre importanța biologică a acestor reacții pe exemplul cisteină/cistină!)

Analog cu acizii sulfonici, și sulfonele sînt combinații foarte stabile, care pînă acum s-au putut reduce numai în cazuri speciale. De la etapa sulfoxizilor reducerea la tioeteri este posibilă fără dificultăți, însă nu prezintă importanță preparativă. Inversul acestei reacții, oxidarea tioeterilor la sulfoxizi este cea mai importantă metodă preparativă pentru obținerea sulfoxizilor.

Sulfonele sînt, în contrast cu cei mai mulți tiaderivați lichizi, substanțe cristaline și se folosesc pentru identificare.

Mod de lucru general pentru obținerea tiofenolilor [1] *(tabelul 8.55).*

Atenție! Tiofenolii au un miros foarte puternic, urît și persistent și provoacă eczeme! A se lucra sub o nișă bună, cel mai bine într-o încăpere specială. Aparatele se manevrează numai cu mănuși de cauciuc și se curăță cu soluție de permanganat!

Într-un balon cu 3 gîturi de 250 ml, prevăzut cu agitator, refrigerent de reflux și pîlnie de picurare, se încălzesc la fierbere sub agitare puternică 50 ml de acid acetic glacial, 12,5 g fosfor roșu și 0,6 g iod. Se picură apoi 0,15 moli sulfoclorură în așa fel încît reacția să pornească cu fierberea soluției și degajare de vapori de iod. (Sulfoclorurile solide se introduc printr-un refrigerent ascendent.) Restul de sulfoclorură se adaugă în așa fel încît amestecul de reacție să fiarbă — chiar dacă se întrerupe încălzirea — dar din refrigerentul de reflux să nu iasă vapori de iod. Se mai încălzește apoi amestecul încă 2 ore la reflux, se adaugă cu atenție 9 ml apă și se mai fierbe o oră. Prelucrarea se face prin antrenare cu vapori de apă.

În cazul tiofenolilor lichizi se separă faza organică a distilatului în pîlnia de separare și se extrage faza apoasă cu cloroform. Fazele organice se reunesc și se usucă cu sulfat de sodiu, iar tiofenolul se rectifică după distilarea solventului în vid. Tiofenolii solizi se filtrează și se recristalizează din metanol/apă.

Alcooliza și aminoliza clorurilor acizilor sulfonici la esteri sulfonici respectiv amide este întrutotul comparabilă cu reacțiile corespunzătoare ale halogenurilor acizilor carboxilici. Sulfoclorurile sînt însă în general

[1] După WAGNER, A. W., *Chem. Ber.*, 99 (1966), 375.

mai puțin reactive decît acestea (de ce?, vezi D.8; introducere). Astfel se descompun foarte încet în apă rece și unii reprezentanți se pot chiar recristaliza din apă.

Alcooliza se efectuează cel mai bine în prezența agenților acceptori de acizi, cum ar fi hidroxidul de sodiu sau piridina (vezi și alcooliza clorurilor de acizi, D.7.1.5.1).

Tabelul 8.55

Tiofenoli prin reducerea sulfoclorurilor

Produs final	Substanță inițială	Constante fizice	Randament %
Tiofenol	Benzensulfoclorură	$p.f._{12}$ 55°C	80
4-Metil-tiofenol	*p*-Toluen-sulfoclorură	*p.t.* 43°C (alcool diluat)	80
2-Metil-tiofenol	*o*-Toluen-sulfoclorură	$p.f._{48}$ 104°C *p.t.* 15°C	50
4-Etil-tiofenol	4-Etil-benzensulfoclorură	$p.f._{23}$ 102°C	60
4-*n*-Propil-tiofenol	4-*n*-Propil-benzen-sulfoclorură	$p.f._{15}$ 106°C	70
4-Izopropil-tiofenol	4-Izopropil-benzen-sulfoclorură	$p.f._{14}$ 105°C n_D^{20} 1,5542	70
4-*n*-Butil-tiofenol	4-*n*-Butil-benzen-sulfoclorură	$p.f._{14}$ 119°C n_D^{20} 1,5470	60
4-Clor-tiofenol	*p*-Clor-benzen-sulfoclorură	*p.t.* 54°C (alcool)	80
4-Metoxi-tiofenol	*p*-Metoxi-benzen-sulfoclorură	$p.f._{15}$ 110°C n_D^{25} 1,5822	85

Mod de lucru general pentru obținerea alchilesterilor p-toluen-sulfonici (tabelul 8.56).

Într-o soluție de 0,25 moli *p*-toluen-sulfoclorură și 0,3 moli alcool anhidru în 100 ml cloroform se picură la 0—3°C, sub agitare și în absența umidității din aer, 0,5 moli piridină absolută. Apoi se mai agită încă 30 de minute la aceeași temperatură, respectiv în cazul alcoolilor cu C > 3 încă 3 ore la temperatura camerei. Apoi se adaugă un amestec din 200 g gheață și 70 ml acid clorhidric concentrat, se separă stratul cloroformic, se spală de mai multe ori cu apă și se usucă pe sulfat de sodiu. După distilarea solventului în vid, se adaugă un vîrf de spatulă de bicarbonat de sodiu și se fracționează în vid de 0,1—0,3 torr folosindu-se pentru încălzire o baie metalică. Esterii solizi se recristalizează.

Aminoliza sulfoclorurilor are loc în principiu în modul întîlnit la halogenurile acizilor carboxilici.

Sulfonamidele sînt combinații cristaline, care pot fi folosite cu succes ca derivați pentru identificări analitice.

Pentru identificarea *aminelor*, sulfonamidele corespunzătoare sînt interesante, deoarece cu ajutorul lor este posibilă separarea amestecurilor de amine primare, secundare și terțiare (separarea Hinsberg). În timp

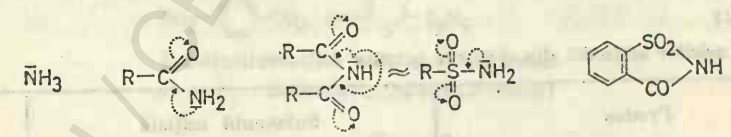
ce sulfonamidele aminelor primare sînt solubile în alcalii apoase cu formare de săruri, sulfonamidele *N*-disubstituite nu au această proprietate. Aminele terțiare nu dau cu sulfocloruri amide, la fel nici cu clorurile acizilor carboxilici.

Tabelul 8.56

Esteri alchilici ai acidului *p*-toluensulfonici din *p*-toluen-sulfocloruri și alcooli

Ester	Alcool	Constante fizice	Randament %
Esterul metilic al acidului *p*-toluen-sulfonic	Metanol	$p.f._{13}$ 160°C *p.t.* 29°C	70
Esterul etilic al acidului *p*-toluen-sulfonic	Etanol	$p.f._{15}$ 173°C *p.t.* 33°C	60
Esterul *n*-propilic al acidului *p*-toluen-sulfonic	*n*-Propanol	$p.f._{2}$ 140°C n_D^{20} 1,4998	70
Esterul *n*-butilic al acidului *p*-toluen-sulfonic	*n*-Butanol	$p.f._{0,2}$ 128°C n_D^{20} 1,5044	70
Esterul *n*-amilic al acidului *p*-toluen-sulfonic	Alcool *n*-amilic	$p.f._{0,3}$ 135°C n_D^{20} 1,5012	70
Esterul *n*-hexilic al acidului *p*-toluen-sulfonic	*n*-Hexanol	$p.f._{0,15}$ 138°C n_D^{20} 1,4990	70
Esterul *n*-heptilic al acidului *p*-toluen-sulfonic	*n*-Heptanol	$p.f._{0,15}$ 150°C n_D^{20} 1,4966	70
Esterul *n*-octilic al acidului *p*-toluen-sulfonic	*n*-Octanol	$p.f._{0,1}$ 149°C n_D^{20} 1,4950	70
Esterul (—)-mentilic al acidului *p*-toluen-sulfonic	(—)-Mentol	*p.t.* 93°C (eter de petrol) $[\alpha]_D^{20}$ —64° în cloroform	60

Caracterul acid al grupării amino din sulfonamide monosubstituite nu ne surprinde. În general, substituenții atrăgători de electroni micșorează bazicitatea atomului de azot. Amoniacul este o bază relativ puternică, iar amidele acizilor carboxilici simpli formează săruri numai cu acizi puternici în concentrații mari ce în apă hidrolizează imediat. În soluție apoasă au reacție practic neutră. În imidele de tipul ftalimidei influența[1]) reducătoare de bazicitate (acidifiantă) a celor două grupări carbonilice este atît de puternică, încît acestea sînt solubile de exemplu în hidroxid de sodiu cu formare de săruri. Acțiunea unei grupări sulfonice este aproximativ egală cu cea a două grupări carbonilice. Combinații de tipul zaharinei au aciditatea comparabilă cu acizii carboxilici.



[8.57]

Formare de sare cu acizi apoși | Neutră în soluții apoase | Formare de sare cu hidroxid de sodiu | Formare de sare cu soluție de bicarbonat

←—Crește bazicitatea atomului de N

Crește aciditatea N-H —→

A se formula formarea de săruri cu alcalii !

[1]) A se compara și cu influența acidifiantă a grupărilor carbonilice asupra grupărilor α-CH și cu aciditatea C—H a derivaților β-dicarbonilici !

Sulfonamidele se folosesc și pentru caracterizarea *acizilor sulfonici* și a *hidrocarburilor aromatice*. Acizii sulfonici liberi respectiv sărurile lor alcaline, care rezultă de exemplu la scindarea hidrolitică a derivaților acizilor sulfonici, se transformă mai întîi în sulfocloruri. Această transformare reușește cel mai bine cu pentaclorură de fosfor sau clorură de tionil în prezența dimetilformamidei. Dimetilformamida mărește considerabil reactivitatea clorurii de tionil. Clorura de tionil ca atare sau reactivii convenabili pentru obținerea clorurilor acizilor carboxilici duc la rezultate slabe în cazul acizilor sulfonici.

Din hidrocarburile aromatice se obțin sulfocloruri prin clorosulfonare (vezi D.5.1.4).

Obținerea sulfoclorurilor din acizi sulfonici respectiv din sărurile lor alcaline (mod de lucru general pentru analiza calitativă).

Într-un balonaș cu fund rotund de 25 ml se amestecă bine 1 g de acid sulfonic anhidru respectiv sulfonat alcalin anhidru cu 2 g pentaclorură de fosfor. Balonașul se prevede cu un refrigerent de reflux și tub de clorură de calciu și amestecul se încălzește 30 de minute pe baie metalică la 120°C. După răcire se adaugă 20 ml de benzen, se încălzește la fierbere și se filtrează după răcire. Din filtrat se obține sulfoclorură prin distilarea benzenului și a oxiclorurii de fosfor în vid pe baia de apă. Sulfoclorura brută care rămîne ca reziduu este corespunzătoare pentru transformarea ei în sulfamidă.

Mod de lucru general pentru obținerea sulfonamidelor (tabelul 8.58).

Într-un balon cu 3 gîturi de 1 l cu pîlnie de picurare, agitator, refrigerent de reflux și termometru se picură respectiv se introduce în porțiuni mici, sub agitare, 1 mol de sulfoclorură în 500 ml amoniac concentrat la 60°C. Se încălzește pe baia de apă sub agitare bună, pînă cînd o probă luată din balonul de reacție se dizolvă clar în hidroxid de sodiu diluat și dispare mirosul sulfoclorurii.

Tabelul 8.58

Amide ale acizilor sulfonici din clorurile acizilor sulfonici

Produs	Substanță inițială	p.t.
m-Nitro-benzensulfamidă	*n*-Nitro-benzensulfoclorură	167°C
Benzensulfamidă	Benzensulfoclorură	153°C
p-Toluensulfamidă	*p*-Toluensulfoclorură	137°C
o-Toluensulfamidă	*o*-Toluensulfoclorură	156°C
p-Acetamino-benzensulfamidă	*p*-Acetamino-benzensulfoclorură	218°C
p-Clor-benzensulfamidă	*p*-Clor-benzensulfoclorură	144°C
p-Metoxi-benzensulfamidă	*p*-Metoxi-benzensulfoclorură	113°C

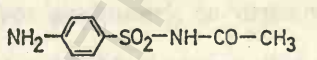
După răcire se filtrează sulfonamida și se purifică prin recristalizare din apă sau alcool/apă (1 : 1). Randament, cca 80%.

Această metodă este potrivită și pentru lucrările la scară semimicro și pentru scopuri analitice. În acest caz se încălzește pur și simplu sulfoclorura cu exces de amoniac cîteva minute la fierbere, se diluează cu apă și se filtrează.

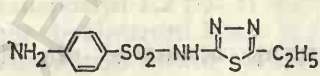
Separarea amestecurilor de amine prin intermediul sulfonamidelor (separare Hinsberg) (mod de lucru general pentru analiza calitativă).

Se tratează 2 g din amestecul de amine cu 40 ml hidroxid de sodiu 10% și se adaugă în porțiuni mici 4 g (3 ml) benzensulfoclorură sau 4 g *p*-toluensulfoclorură. Se încălzește apoi puțin timp pe baia de apă pînă cînd dispare mirosul sulfoclorurii. Soluția alcalină se acidulează cu acid clorhidric diluat, precipitatul se filtrează și se spală cu puțină apă rece. Amina terțiară se află în filtrat sub formă de clorhidrat. Pentru transformarea disulfamidelor formate în monosulfamide se fierbe reziduul uscat de la filtrare timp de 30 de minute cu o soluție de alcoxid de sodiu, obținută din 2 g de sodiu și 40 ml de alcool absolut. Apoi se diluează cu puțină apă și se distilă alcoolul. Sulfonamida aminei secundare se filtrează, filtratul se acidulează cu acid clorhidric diluat și se filtrează sulfamida aminei primare. Derivații obținuți se recristalizează din alcool diluat. Amina terțiară din primul filtrat acid se pune în libertate, se extrage cu eter și se identifică cel mai bine ca picrat.

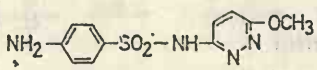
Cîteva amide ale acidului sulfanilic sînt chimioterapeutice importante împotriva infecțiilor bacteriene („sulfonamide"). Se obțin în general prin reacția *p*-acetaminobenzensulfoclorurii (vezi D.5.1.4). cu anumiți aminoderivați și scindarea hidrolitică ulterioară a restului acetil de la gruparea *p*-aminică a acidului sulfanilic. Reprezentanți importanți sînt printre alții :



Sulfocetamidă (Albucid)



2-Sulfanilamido-5-etil-1,3,4-tiadiazolul [8.58]
Sulfaetidol, Globucid, Supracid)



2-Sulfonamido-5-metoxi piridazină
(Depovernil)

De asemenea și cîteva amide ale acidului *p*-toluen-sulfonic care se obțin din *p*-toluensulfoclorură (vezi D.5.1.4), prezintă importanță, de exemplu sarea de sodiu a *N*-cloramidei (cloramina T) ca dezinfectant și *N*-*p*-toluensulfonil-*N'*-butiluree ca antidiabetic aplicabil oral (Tolbutamidă).

8.6. Indicații bibliografice

Reducerea nitro- și nitrozoderivaților

SCHRÖTER, R., în HOUBEN-WEYL, vol. XI/1 (1957), p. 360—515.

Reducerea cu hidrazină

FURST, A., BERLO, R. C., HOOTON, S., *Chem. Rev.*, **65** (1965), 51—68.
HÜNIG, S., MÜLLER, H. R., THIER, W., *Angew. Chem.*, **77** (1965); 368—377.

Nitrozarea hidrocarburilor alifatice

TOUSTER, O., *Org. Reactions*, **7** (1953), 327—377.

Diazotarea; Reacțiile sărurilor de diazoniu

ULLMANNS Encyclopädie der technischen Chemie, Vol. 5, Ed. 3. — Verlag Urban & Schwarzenberg, München/Berlin 1954, p. 783—822; Vol. 10, Ed. 4. — Verlag Chemie G.m. b.H., Weinheim/Bergstr. 1975, p. 109—132.
PÜTTER, R., în: HOUBEN-WEYL, vol. X/3 (1965), p. 1—212.
RIDD, J. H., *Quart. Rev.*, **15** (1961), 418—441.
SCHMID, H., *Chemiker-Ztg.*, **86** (1962), 809—815.
ZOLLINGER, H., „Chemie der Azofarbstoffe", Birkhäuser Verlag, Basel/Stuttgart, 1958, p. 30—44; *Acc. chem. Res.*, **6** (1973), 335—341.
PORAJ-KOSIC, E. A., *Usp. Chim.*, **39** (1970), 608—621.

Cuplarea sărurilor de diazoniu cu hidrocarburi alifatice

PARMERTER, S. M., *Org. Reactions*, **10** (1959), 1—142.

Reacția Sandmeyer

PFEIL, E., *Angew. Chem.*, **65** (1953), 155—158.
HODGSON, H. H., *Chem. Rev.*, **40** (1947), 251—277.

Prepararea derivaților fluorurați aromatici din derivați de diazoniu

ROE, A., *Org. Reactions*, **5** (1949), 193—228.
FORCHE, E., în: HOUBEN-WEYL, vol. V/3 (1962), p. 213—245.

Sinteze cu diazoderivați alifatici

HUISGEN, R., *Angew. Chem.*, **67** (1955), 439—463.
EISTERT, B., în: „Neuere Methoden", vol. 1 (1949), p. 359—412.
GUTSCHE, C. D., *Org. Reactions*, **8** (1954), 364—430.
WEYGAND, F.; BESTMANN, H. J., în: „Neuere Methoden", vol. 3 (1961); p. 280—317; *Angew. Chem.*, **72** (1960), 535—554.
EISTERT, B., ș.a., în: HOUBEN-WEYL, vol. X/4 (1968), p. 493—893.
REGISTZ, M., în: „Neuere Methoden", vol. 5 (1970), p. 76; Synthesis **1972**, 351—373.

Carbene (metilene), nitrene

KIRMSE, W., *Angew. Chem.*, **71** (1959), 537—541; **73** (1961), 161—166; **77** (1965), 1—10; *Progress in Org. Chem.* **6** (1964), 164—216; „Carbene Chemistry", Academic Press, New York 1964; „Carbene, Carbenoide und Carbenanalyse", Verlag Chemie G.m.b.H., Weinheim/Bergstr. 1969.
CHINOPOROS, E., *Chem. Rev.*, **63** (1963), 235—255.
KNUNJANC, I. L., GAMBARJAN, N. P., ROCHLIN, E. M., *Usp. Chim.*, **27** (1958), 1361—1470.
ROZANCEV, G. G., FAJNZIL'BERG, A. A., NOVIKOV, S. S., *Usp. Chim.*, **34** (1965), 177—218.
GILCHRIST, T. L., REES, C. W., „Carbenes, Nitrenes, Arynes". — Th. Nelson & Sons, London 1969.
LWOWSKI, L. *Angew. Chem.*, **79** (1967), 922—931.

Prepararea și reacțiile compușilor cu sulf

HOUBEN-WEYL, vol. IX (1955), p. 3—773.

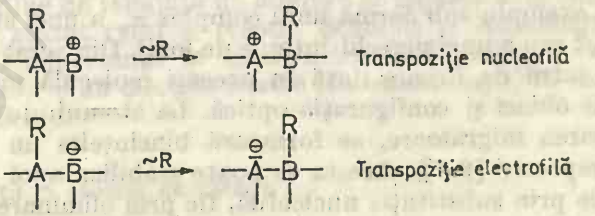
Cicloadiția 1, 3-dipolară

HUISGEN, R., *Angew. Chem.*, **75** (1963), 604—637; *Helv. chim. Acta*, **50** (1967), 2421.

9. Transpoziții

În reacțiile studiate pînă acum, scheletul de atomi de carbon al reactantului a rămas în general nemodificat, iar grupările funcționale și-au păstrat locul lor în moleculă. Există însă și multe alte reacții, în care grupările funcționale migrează sau se modifică scheletul hidrocarbonat. Astfel de reacții se numesc *transpoziții*. Acestea sînt favorizate atunci cînd migrarea unei grupări intervine în mersul reacției prin așa-numitul efect de grupă vecină (efect anchimer), ca urmare a unor influențe sterice sau electronice.

Transpoziții au loc de obicei atunci cînd un substituent se poate transfera de la un atom de carbon la un atom de carbon, azot sau oxigen învecinat. Aceste transpoziții-1,2 pot fi declanșate de un sextet de electroni sau de o pereche de electroni liberi la atomul B din [9.1]. În primul caz se vorbește de *transpoziții nucleofile*, iar în al doilea caz de *transpoziții electrofile*:

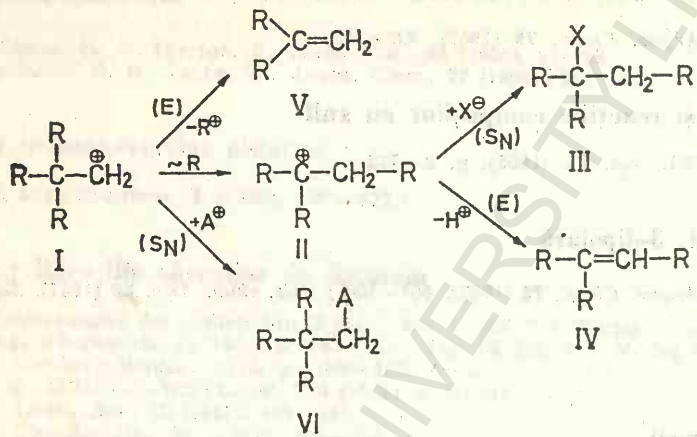


[9.1]

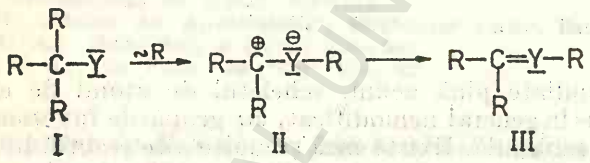
În schimb, mai rare sînt transpozițiile-1,3 sau-1,4. Aici participă de obicei sistemele nesaturate sau aromatice.

9.1. Transpoziții-1,2 nucleofile

Transpozițiile-1,2 nucleofile sînt de așteptat întotdeauna atunci cînd în decursul reacției apare un atom de carbon sau un heteroatom cu numai 6 electroni (sextet electronic). Este indiferent dacă de acest sextet este legată sau nu o sarcină



[9.2]

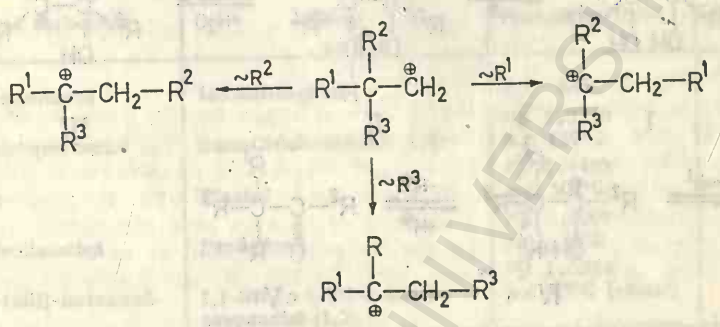


[9.3]

Produși intermediari cu un sextet electronic (I din [9.2] respectiv [9.3]) sînt derivați foarte bogați în energie, care se pot stabiliza prin migrarea unui substituent existent în poziția α (poziția 1,2) împreună cu perechea sa de electroni, la atomul care posedă un sextet de electroni, constituindu-se astfel un octet stabil. La o astfel de *transpoziție de sextet* este vorba deci de o reacție dintre o bază (restul care migrează împreună cu electronii) și un acid (atomul cu sextetul de electroni) respectiv de o substituție nucleofilă intramoleculară. Gruparea migratoare nu se desparte în nici o fază complet de restul moleculei, ci rămîne în sfera ei de acțiune (de exemplu sub forma unui complex π, a unei stări de tranziție analoagă S_N2 sau a unei perechi interne de ioni). Din acest motiv gruparea migratoare intră de fiecare dată în aceeași moleculă individuală și își păstrează de obicei și configurația optică. La atomul de la care s-a despărțit gruparea migratoare, se formează bineînțeles un nou sextet (II din [9.2] respectiv [9.3]). Acesta se poate stabiliza apoi printr-o reacție succesivă, fie prin substituție nucleofilă, fie prin eliminare — formîndu-se o legătură dublă (vezi și capitolele D.2 și D.3; proprietățile ionilor de carbeniu).

Stabilizarea sextetului din I [9,2] poate să aibă loc și prin eliminarea de exemplu a unui proton de la un atom de carbon învecinat cu carbonul carbenic, rezultînd V, sau prin acceptarea unui partener nucleofil existent în amestecul de reacție, rezultînd VI. Care posibilitate de stabilizare predomină depinde de stabilitatea relativă a produșilor intermediari, I și II din [9.2] precum și de efectele de solvent și efectele sterice. Toate trei reacțiile pot decurge în principiu simultan ca reacții concurente. Datorită efectului $-I$ al celor trei grupări alchilice, cationul II este de exemplu mai stabil și deci mai sărac în energie decît cationul I, în care numai o grupare alchilică (restul terț-alchilic) influențează cationul de carbeniu. Din motive sterice este favorizată transpoziția față de substituție, dacă resturile de la atomul de carbeniu sînt atît de voluminoase încît este împiedicată o substituție nucleofilă (vezi și D.3). Solvenții puternic bazici sînt uneori capabili să stabilizeze cationul de carbeniu I din [9.2] în așa măsură încît se împiedică transpoziția.

Cînd resturile R din [9.2] respectiv [9.3] sînt diferite, există trei posibilități pentru transpoziție, de exemplu



[9.4]

Se pot forma deci trei produși finali diferiți. În general se preferă însă o anumită posibilitate de transpoziție. Deoarece este vorba într-o anumită măsură de o substituție nucleofilă (vezi mai sus), va migra de preferință acel rest care este cel mai nucleofil. Conform cu aceasta, *tendința de migrare* la grupările alchilice crește în ordinea (de ce?):

$$-H < -CH_3 < -C_2H_5 < -i\text{-}C_3H_7 < -tert\text{-}C_4H_9 < -C_6H_5 \quad [9.5]$$

Pentru grupările fenilice există următoarea ordine:

$$p\text{-}NO_2- < p\text{-}Cl- < H- < p\text{-}C_6H_5- < p\text{-}CH_3- < p\text{-}CH_3O- \quad [9.6]$$

Această ordine de tendință de migrare se regăsește la cele mai multe transpoziții de sextet (vezi și reacția Schmidt și Beckmann, D.9.1.2.3 și D.9.1.2.4). O importanță la fel de mare ca și nucleofilicitatea substituentului migrator o au efectele sterice (de conformație) în cazul sistemelor mai complicate.

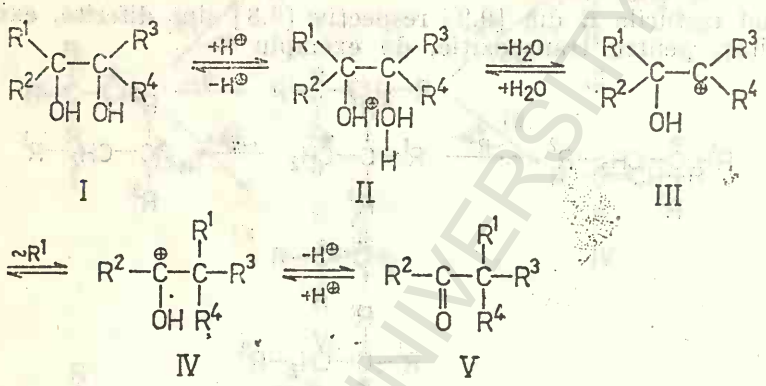
9.1.1. Transpoziții la atomul de carbon

Transpozițiile ionilor de carbeniu au loc cu modificarea structurii scheletului atomilor de carbon, adică prin migrarea resturilor alchilice

sau arilice [1]). Asemenea reacții au fost deja studiate, de exemplu la anumite reacții S_N1 (în [2.25]) și la eliminările E_1 (vezi de ex. D.3.1.4).

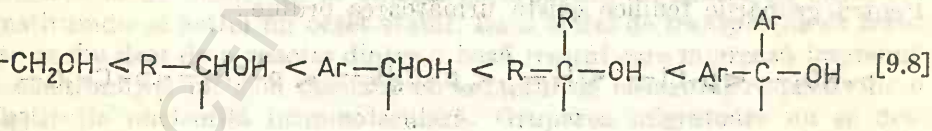
9.1.1.1. Transpoziția pinacolică

Deshidratarea 1,2-diolilor (α-glicoli) (I din [9.7]) în prezența catalizatorilor acizi conduce aproape întotdeauna la un derivat carbonilic și numai în cazuri rare la diene conjugate:



[9.7]

Întîi se formează prin protonarea unei grupări hidroxilice și eliminare ulterioară de apă, un cation de carbeniu III. Acest cation se stabilizează prin migrarea unei grupări R^1 la cationul de carbeniu IV, care prin scindarea unui proton de la gruparea hidroxilică trece în derivatul carbonilic V. Dacă resturile R^1, R^2, R^3 și R^4 sînt diferite, eliminarea grupării hidroxilice are loc în așa fel încît se formează un cation cît mai stabil III. Tendința de scindare crește în următoarea ordine:



[9.8]

(Pentru stabilitatea cationilor, vezi la D.3.1.4).
Pentru tendința de migrare a radicalilor R^1 resp. R^2 sînt valabile în general seriile date în [9.5] și [9.6].

Ce se formează la deshidratarea etilenglicolului, glicerinei și 2,3-dimetil-butandiolului-(2, 3) (pinacol)? [2])

[1]) Vezi și deshidratarea alcoolilor, reacția Friedel-Crafts și adiția acidului sulfuric la olefine.

[2]) În manualele mai vechi, alcoolul, denumit aici pinacol, se numește deseori pinacon, ar cetona — pinacolină. Nomenclatura folosită aici corespunde mai corect celei de la Geneva.

Mod de lucru general pentru transpoziția pinacolică (tabelul 9.9)

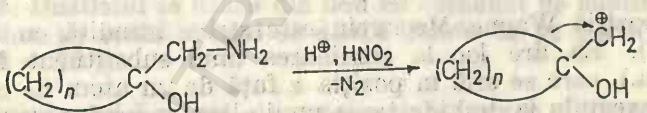
Într-o aparatură de antrenare cu vapori de apă (vezi A.2.3.4) se amestecă 1 mol glicol cu 500 ml acid sulfuric 12% și se distilă cu vapori de apă. Amestecul de apă-aldehidă respectiv apă-cetonă ce distilă se saturează cu clorură de sodiu, iar derivatul carbonilic se extrage cu eter. Faza eterică se usucă cu sulfat de magneziu sau de sodiu și apoi se fracționează sau se recristalizează din alcool.

Tabelul 9.9

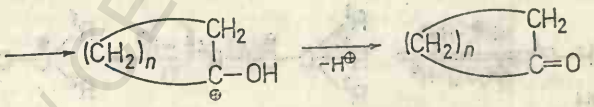
Aldehide și cetone prin transpoziție pinacolică

Derivat carbonilic	Glicol	Constante fizice	Randament %
Aldehidă izobutirică	Izobutilenglicol	*p.f.* 64°C n_D^{20} 1,3730	80
Aldehidă ciclopentanică	*trans*-Ciclohexandiol-(1,2)	*p.f.* 137°C n_D^{20} 1,4423	70
Pinacolonă	Pinacol	*p.f.* 106°C n_D^{20} 1,3956	70
Aldehidă fenilacetică	Fenilglicol	*p.f.*$_{10}$ 78°C n_D^{20} 1,5254	40
3,3-Bis-[*p*-tolil]-butanonă-(2)	1,1-Bis-[*p*-tolil]-2-metil-propandiol-(1,2)	*p.t.* 47°C (alcool)	90

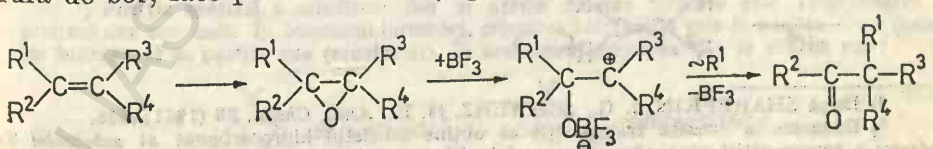
Și alți alcani 1,2-substituiți pot da o „transpoziție pinacolică" cu reactivii corespunzători, astfel de exemplu, α-amino-alcoolii sub acțiunea acidului azotos trec în aldehide respectiv cetone (reacția Tiffeneau), de exemplu:



[9.10]



Transpoziția epoxizilor la derivații carbonilici, în prezență de trifluorură de bor, face parte din aceeași grupă de reacții:



[9.11]

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Pentru a evita scindarea solvolitică a epoxidului, se lucrează în solvenți nepolari. În cazul desfacerii ciclului epoxidic sub acțiunea acizilor Lewis sînt valabile aceleași considerente ca și la scindarea unei grupări hidroxil la glicoli.

În analiza calitativă transpoziția epoxidică se folosește pentru identificarea olefinelor, deoarece aldehidele respectiv cetonele formate se pot identifica ușor prin derivații lor.

Explicați pe baza seriilor [9.5] și [9.8], care olefine suferă transpoziții la derivați carbonilici unitari și pot fi deci identificate astfel!

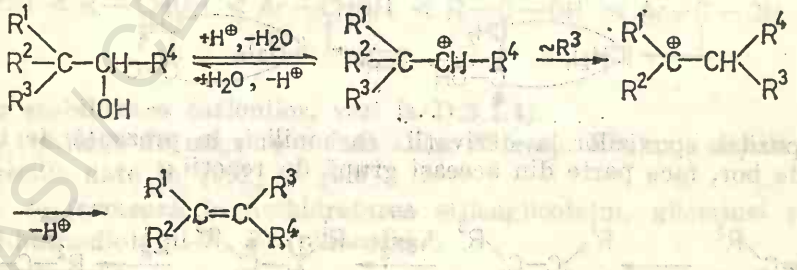
Epoxidarea olefinelor și transpoziția epoxizilor la derivați carbonilici*[1] *(mod de lucru general pentru analiza calitativă).

Se dizolvă 1 g olefină în 5 ml eter și se tratează la temperatura camerei cu 3 ml acid peracetic 40% care conține 5% acetat de sodiu. Se lasă să stea 20 de ore, apoi se toarnă într-o soluție apoasă saturată de carbonat de potasiu, se separă stratul eteric și se extrage stratul apos de mai multe ori cu puțin eter. Extractele eterice reunite (cca 20 ml) se usucă 2 ore pe sulfat de sodiu. Apoi se tratează cu 2 ml soluție de eterat de trifluorură de bor și se scutură 5 minute. Se spală apoi cu 2 ml apă, se separă stratul eteric și se distilă solventul. Reziduul se reia cu acid clorhidric metanolic 2 N, se tratează cu soluție de dinitrofenilhidrazină și se fierbe. Dinitrofenilhidrazona cristalină depusă se filtrează și se recristalizează (vezi D.7.11).

Aldehida camfolenică din [α-pinenoxid: ROYALS, E. EARL, HARRELL, L. L., *J. Amer. Chem. Soc.*, **77** (1955), 3405.

9.1.1.2. Transpoziția Wagner-Meerwein

Transpoziția Wagner-Meerwein este strîns înrudită cu transpoziția pinacolică[2]. Ea are loc la eliminarea unui substituent X(X = OH, halogen, ș.a.), care se află în poziția α față de un atom de carbon cuaternar, de exemplu la deshidratarea unui alcool secundar cu structura de mai jos (vezi și [2.25]):



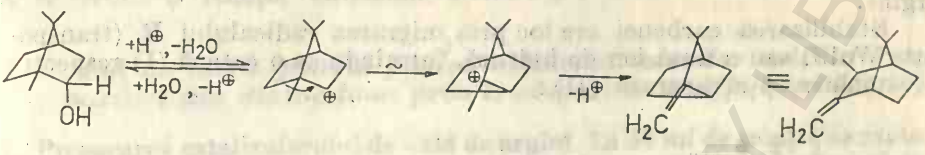
[9.12]

[1]) După SHAREFKIN, I. G., SCHWERZ, H. E., *Anal. Chem.*, 33 (1961), 635.

[2]) Deoarece la această transpoziție se obține scheletul hidrocarbonat al *substanței de plecare* a transpoziției pinacolice, transpoziția Wagner-Meerwein se mai denumește și transpoziție retropinacolică.

2,3-*Dimetil-butena*-(2) din 3,3-dimetil-butanol-(2): WHITHMORE, F. C.; ROTHROCK, H. S., *J. Amer. Chem. Soc.*, 55 (1933), 1109.

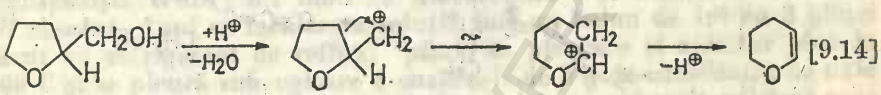
În cazul derivaților terpenici există de multe ori succesiuni de reacții, în care transpozițiile Wagner-Meerwein joacă un rol hotărîtor. Astfel de exemplu se formează camfenă din borneol[1]) prin deshidratare:



[9.13]

A se informa din manuale despre sinteza camforului!

Deshidratarea alcoolului tetrahidrofurfurilic la dihidropiran este și ea însoțită de o transpoziție Wagner-Meerwein:

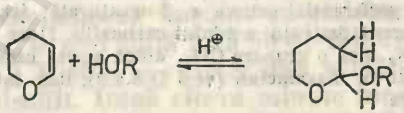


[9.14]

***Obținerea dihidropiranului*[2]).**

Într-o aparatură asamblată conform fig. 3.28 se deshidratează pe oxid de aluminiu activ (Leuna-Kontakt Nr. 5780) 2 moli de alcool tetrahidrofurfurilic la 300—400°C, ca în paragraful D.3.1.4. Debitul se menține la cca 2 moli alcool/oră. Vasul pentru colectat produsul conține 30 g carbonat de potasiu anhidru. După terminarea reacției se fracționează faza organică pe o coloană scurtă. Fracția pînă la 90°C conține dihidropiranul și încă puțină apă. Distilatul se usucă din nou cu carbonat de potasiu, se fierbe o oră la reflux pe sodiu și apoi se distilă direct de pe sodiu; *p.f.* =86°C, randament = 70%.

Dihidropiranul fiind un eter enolic ciclic, poate adiționa alcooli dînd acetali (vezi D.4.2.2):

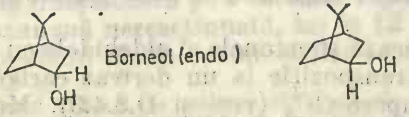


[9.15]

Reacția se utilizează la blocarea reversibilă a funcțiilor alcoolice.

---

[1]) Poziția spațială a substituenților în aceste sisteme biciclice este caracterizată de prefixul *exo* sau *endo*. În borneolul formulat, gruparea hidroxilică este în poziția endo (axial), iar hidrogenul în poziția exo (ecuatorial). În izoborneol gruparea OH se află în exo:

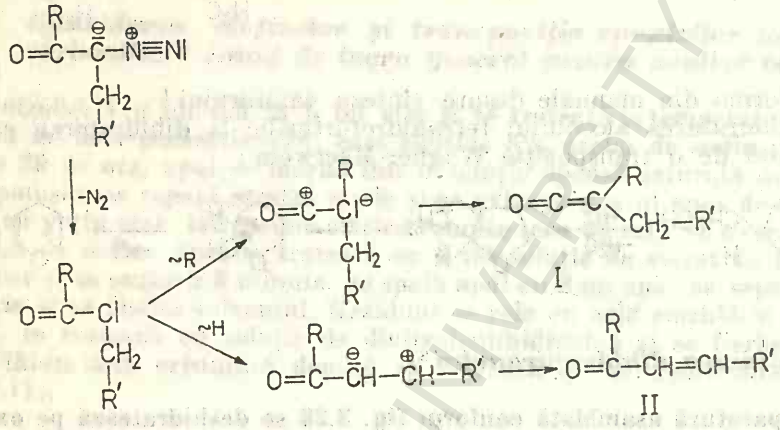


[2]) După SAWYER, R. L., ANDRUS, D. W., „Org. Syntheses", Coll. Vol. III (1955), 276.

9.1.1.3. Transpoziția Wolff

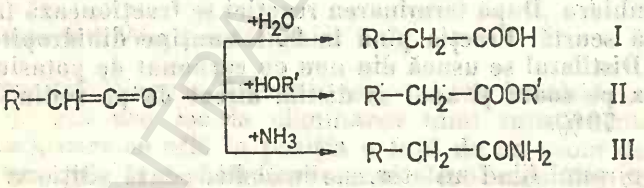
Diazocetonele elimină prin încălzire sau prin iradiere cu lumină UV azot, cînd apare un atom de carbon *neîncărcat* electric cu un sextet de electroni (carbenă). Reacția poate fi accelerată prin catalizatori de argint.

Stabilizarea carbenei are loc prin migrarea radicalului R (transpoziție Wolff) sau a unui ion de hidrură, formîndu-se o cetenă (I) respectiv o cetonă α, β-nesaturată (II):



[9.16]

Cetena adiționează în soluție apoasă imediat apă formînd un acid ([9.17], I). Cu alcooli se formează esteri (II), cu amine amide (III) (vezi, D.7.1.6):



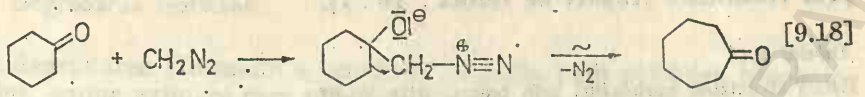
[9.17]

Raportul produșilor de reacție din [9.16] depinde de temperatura de reacție: la temperaturi joase se formează preferențial cetona α, β-nesaturată, iar la temperaturi mai mari (peste 50°C), este preponderent derivatul acidului carboxilic. Doar diazocetonele care nu mai au pe lîngă gruparea CHN_2 încă o grupare CH_2, adică acelea care se formează de exemplu în reacția clorurilor de acizi cu diazometan (vezi D.8.4.3), dau întotdeauna acizi carboxilici respectiv derivații acestora.

ARNDT și EISTERT au folosit transpoziția Wolff pentru lungirea catenei la acizi carboxilici: o clorură de acid se transformă sub acțiunea diazometanului în diazocetonă, în urmă transpoziției se formează acidul carboxilic care are catena prelungită cu o grupare metilenică. (Ce metode mai cunoașteți pentru lungirea catenelor la acizi carboxilici? Formulați mersul lor de reacție!).

În mod analog reacționează și cetonele și aldehidele cu diazometanul, prin eliminare de azot și transpoziție la un derivat carbonilic, care are catena prelungită cu o grupare CH_2 (vezi și D.8.4.3). Metoda prezintă importanță pentru lărgirea ciclului la cetone ciclice, deoarece se formează

în acest caz un produs unitar de transpoziție:



[9.18]

A se vedea și reacția Tiffeneau, D.9.1.1.1.!

Mod de lucru general pentru obținerea esterilor acizilor carboxilici din diazocetone prin transpoziție Wolff (tabelul 9.19).

1. Prepararea catalizatorului de oxid de argint. La 50 ml de soluție de azotat de argint 10% se adaugă hidroxid de sodiu diluat pînă nu mai precipită Ag_2O. Precipitatul se suspendă de atîtea ori în apă și se decantează, pînă cînd apa de spălare are reacție neutră. Apoi se filtrează și se usucă în exsicator. Randament = cca 3 g.

2. Transpoziția Wolff: 0,1 moli de diazocetonă [1]) se dizolvă în 300 ml alcool absolut. Apoi se încălzește soluția într-un balon de 1 l cu 3 gîturi prevăzut cu refrigerent de reflux, pîlnie de picurare și agitator pînă la 55—60°C și se picură sub agitare o suspensie de 3 g de catalizator de oxid de argint în 60 ml alcool absolut. Se fierbe apoi 2 ore sub agitare, după care se adaugă puțin cărbune animal (cca 0,5 g), se mai fierbe o dată, apoi se filtrează la cald. Dacă prin răcire se separă esterul sub formă solidă, se filtrează și se recristalizează din alcool. Dacă esterul este lichid sau nu precipită, se evaporă alcoolul la vid și se distilă esterul.

Obținerea cicloheptanonei (Suberonă) [2]).

Într-un balon de 1 l cu 3 gîturi prevăzut cu agitator, termometru în interior, pîlnie de picurare și o deschidere pentru eliminarea azotului format în reacție, se amestecă 0,5 moli ciclohexanonă, 0,6 moli *N*-nitrozo-*N*-metiltoluensulfonamidă și 150 ml alcool cu 10 ml apă. Pentru a evita spumegarea în timpul reacției, se adaugă puțin antispumant siliconic. Sub agitare și răcire cu un amestec de gheață-sare, se picură la amestec o soluție de 15 g hidroxid de potasiu în 50 ml alcool 50%, astfel încît temperatura din balon să fie de 10—20°C. Prin adaosul de hidroxid se formează din nitrozamidă diazometanul, care reacționează imediat cu ciclohexanona. După ce s-a adăugat tot hidroxidul, se mai agită încă 30 de minute și se adaugă tot sub răcire acid clorhidric 2 *N* pînă la reacție slab acidă și apoi 300 ml soluție tehnică saturată de bisulfit. După cîteva minute începe să se separe compusul bisulfitic al suberonei. Se mai agită încă 10 ore, apoi se filtrează precipitatul și se spală bine cu eter. Compusul bisulfitic se descompune într-o soluție caldă de 125 g sodă ($Na_2CO_3 . 10\ H_2O$) în 150 ml apă, apoi se separă stratul cetonic, iar faza apoasă se extrage de 4 ori cu 50 ml eter. Fazele organice reunite se usucă pe sulfat de magneziu și după evaporarea eterului în vid se fracționează pe o coloană Vigreux de 40 cm. Prima fracție conține ciclohexanonă nereacționată, iar la 12 torr și 65°C se obține cicloheptanona. În reziduu rămîn cetone ciclice superioare (ciclooctanona etc.).

[1]) Obținerea vezi D.8.4.3. Se folosesc diazocetonele brute.
[2]) După DEBOER, Th. J., BACKER, H. J., „Org. Syntheses", Coll. Vol. IV (1963), 225.

Randament = 33%; n_D^{25} = 1,4600. Un produs deosebit de pur se obține prin rectificare (raport de reflux: 10 : 1).

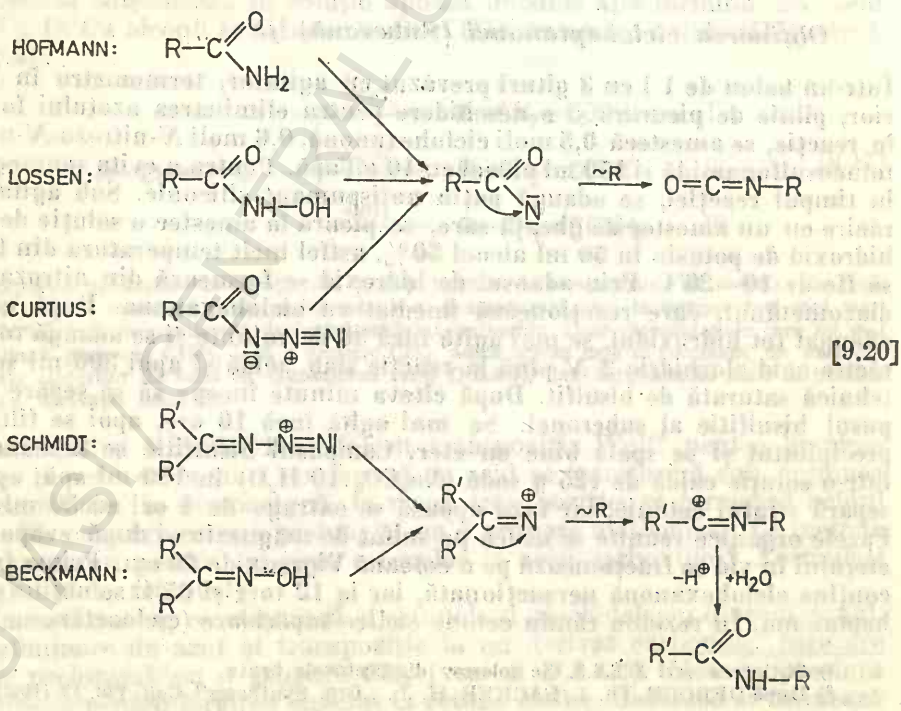
Tabelul 9.19

Esteri ai acizilor carboxilici prin transpoziție Wolff

Ester	Diazocetonă	Constante fizice	Randament %
Esterul etilic al acidului margarinic	Diazometilpentadecilcetonă	$p.f._5$ 185°C *p.t.* 28°C	60
Esterul etilic al acidului nonadecilic	Diazometil-heptadecilcetonă	$p.f._{0,3}$ 167°C *p.t.* 37°C	55
Esterul dietilic al acidului decan-1,10-dicarboxilic	Octametilen-1,8-bis-diazometil-cetonă	$p.f._{15}$ 193°C *p.t.* 15°C	45
Esterul etilic al acidului fenilacetic	Diazometil-fenilcetonă	$p.f._{10}$ 100°C	35
Esterul etilic al acidului *p*-metoxi-fenilacetic	Diazometil-*p*-metoxifenilcetonă	n_D^{18} 1,4992 $p.f._{17}$ 154°C	40
Esterul etilic al acidului α-naftil-acetic	Diazometil-α-naftilcetonă	$p.f._{11}$ 179°C	35
Esterul etilic al acidului hidroxicinamic	Diazometil-benzilcetonă	$p.f._{16}$ 123°C n_D^{20} 1,4911	35

9.1.2. Transpoziții la atomul de azot

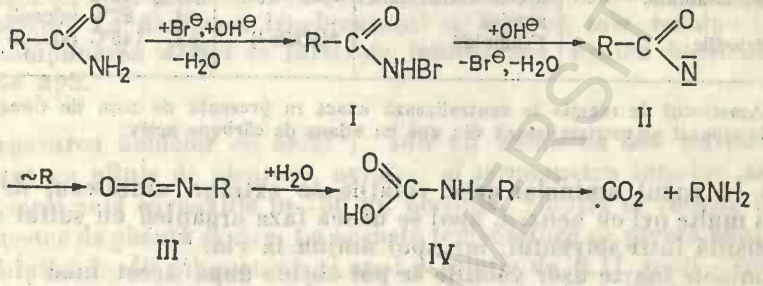
În reacțiile de degradare ale derivaților de acid după HOFMANN, CURTIUS și LOSSEN și în reacțiile Schmidt și Beckmann, transpozițiile au loc prin intermediul unui sextet electronic la atomul de azot:



[9.20]

9.1.2.1. Degradarea Hofmann

În degradarea Hofmann a amidelor se obţin prin acţiunea hipohalogenitului, amine primare care posedă un atom de carbon mai puţin decît substanţa de plecare [1]). În acest caz se formează în anumite condiţii o amidă halogenată izolabilă ([9.21], I) ca produs secundar, din care prin eliminare de hidroacid şi transpoziţie se formează un izocianat III, care adiţionează imediat apă. Acidul carbamic IV este instabil şi se descompune în bioxid de carbon şi amină:



[9.21]

Izocianatul este analogul cu azot al cetenei din transpoziţia Wolff. Dacă în cazul degradării amidelor după Hofmann se lucrează în soluţie alcoolică, se formează un uretan (formulare!). În industrie se prepară prin degradare Hofmann din ftalimidă, acidul antranilic, care este un produs intermediar important în industria coloranţilor.

Mod de lucru general pentru degradarea Hofmann a aminelor la amine (tabelul 9. 22).

1. Prepararea soluţiei de hipobromit [2]): La 0°C se picură 1,2 moli brom într-o soluţie de 6 moli hidroxid de sodiu în 2 l apă.
2. Prepararea soluţiei de hipoclorit: Pentru a obţine o soluţie cu conţinut de 1,2 moli hipoclorit de sodiu, se prepară clor din 510 g acid clorhidric şi 38,5 g permanganat de potasiu la temperatura camerei şi acesta se introduce în 2,4 l hidroxid de sodiu 10%.
3. Reţetă pentru degradarea Hofmann: Într-o soluţie preparată ca mai sus se adaugă 1 mol amidă [3]) şi se agită amestecul pînă cînd se formează o soluţie complet clară. Aceasta se încălzeşte într-un balon cu fund rotund cu refrigerent de reflux, timp de 15—20 minute pe baia de apă la 60°C.
4. Prelucrare: **a) Aminele uşor volatile se antrenează cu vapori de apă. Distilatul se prinde în acid clorhidric. Prin evaporare în vid se obţine astfel clorhidratul aminei.**

[1]) A nu se confunda cu degradarea aminelor după HOFMANN, v. D.3.1.6.
[2]) Soluţia de hipobromit folosită în degradarea Hofmann are avantajul unei manipulări uşoare, în schimb cu soluţie de hipoclorit se realizează randamente mai bune.
[3]) Prepararea amidelor din clorurile corespunzătoare, vezi la cap. D.7.1.5.2.

Tabelul 9.22

Amine prin degradare Hofmann

Amină	Amidă	Metode	Constante fizice	Randament %
Clorhidratul metilaminei	Acetamidă	NaOBr (a)	*p.t.* 227°C (alcool)	70
Clorhidratul etilaminei	Propionamidă	NaOBr (a)	*p.t.* 108°C (alcool/eter) (higroscopic)	70
Benzilamină	Fenilacetamidă	NaOBr (b)	*p.f.* 184°C	80
3,4-Dimetoxi-anilină	3,4-Dimetoxi-benzamidă	NaOCl (b)	$p.f._{24}$ 173°C *p.t.* 87°C (alcool)	80
Acid antranilic	Ftalimidă	NaOBr [1])	*p.t.* 145°C (alcool)	60

[1]) Amestecul de reacție se neutralizează exact în prezență de roșu de Congo; acidul antranilic separat se recristalizează din apă cu adaos de cărbune activ.

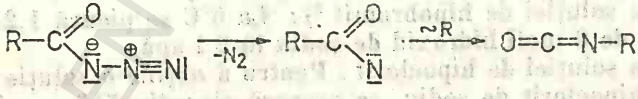
b) În cazul aminelor greu volatile se extrage amestecul de reacție de mai multe ori cu benzen, apoi se usucă faza organică cu sulfat de sodiu și se distilă întîi solventul, iar apoi amina la vid.

Aminele foarte ușor volatile se pot obține după acest mod și la scară semimicro (varianta a).

β-*Alanina din succinimidă*: CLARKE, H. T., BEHR, L. D., „Org. Syntheses", Coll. Vol. II (1943), 19.

9.1.2.2. Degradarea Curtius

În cazul degradării Curtius se pleacă de la o azidă, care se descompune termic:



[9.23]

Dacă se lucrează în solvent inert (de ex. benzen), se evită ca izocianatul să reacționeze mai departe (în contrast cu degradarea Hofmann), acesta se poate deci izola.

Cum vă explicați apariția ureelor disubstituite, dacă la descompunerea azidelor nu se respectă anhidricitatea completă? Ce produs de reacție se obține la degradarea Curtius în soluție alcoolică?

În rețeta de mai jos pentru degradarea Curtius se obține azida în soluție apoasă-acetonică prin acțiunea azidei de sodiu asupra anhidridei mixte a acidului carboxilic și a semiesterului carbonic; aceasta se formează în amestecul de reacție din acidul carboxilic respectiv și din esterul acidului cloroformic (vezi D.7.1.5.4). Azide se pot obține și din clorura acidă corespunzătoare și azida de sodiu sau din hidrazidă și acid azotos.

Obținerea izocianaților după Curtius nu reușește dacă azida respectivă se descompune apreciabil la temperatura camerei sau mai jos. În aceste cazuri eliminarea de azot are loc deja în condițiile formării de azidă și izocianatul reacționează imediat cu solventul (apă).

Mod de lucru general pentru obținerea izocianaților din acizi carboxilici prin degradare Curtius (tabelul 9. 24).

Atenție! Azidele explodează ușor prin încălzire rapidă sau prin contact cu acid sulfuric. A se evita izolarea lor ca atare! Ochelari de protecție! La distilarea izocianatului se lasă un mic reziduu! La descompunerea azidei se folosește întotdeauna pentru încălzire o baie de apă.

1. Prepararea azidelor de acizi[1]: Într-un balon de 500 ml cu 3 gîturi prevăzut cu pîlnie de picurare, agitator și termometru interior, se dizolvă 0,085 moli acid carboxilic în 150 ml acetonă. Soluția se răcește la 0°C cu un amestec de gheață și sare. La această temperatură se picură apoi 0,1 moli trietilamină în 40 ml acetonă și apoi o soluție de 0,11 moli cloroformiat de etil în 40 ml de acetonă. Ulterior se mai agită încă 30 de minute. Apoi se picură la 0°C 0,13 moli de azidă de sodiu în 30 ml apă. Se mai agită o oră, apoi se toarnă amestecul de reacție în 400 ml apă rece și se extrage azida formată de 3 ori cu cîte 70 ml toluen răcit. Soluția toluenică se usucă întîi pe sulfat de magneziu calcinat, apoi cu pentoxid de fosfor, în congelator sau pe baie de sare-gheață.

Tabelul 9.24

Izocianați prin degradare Curtius

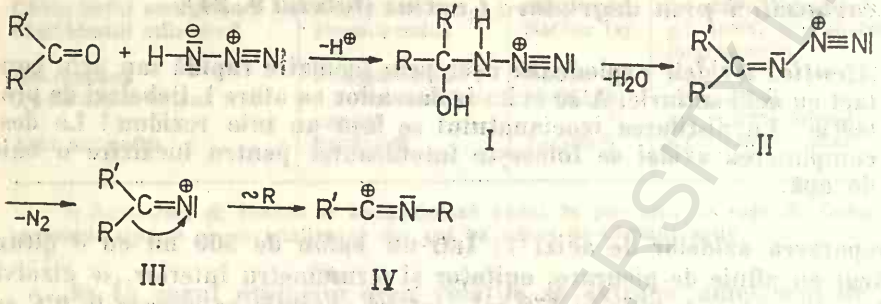
Izocianat	Acid	Constante fizice	Randament %
Fenilizocianat	Acid benzoic	$p.f._{20}$ 60°C	65
α-Naftilizocianat	Acid α-naftoic	$p.f._{15}$ 145°C	60
β-Naftilizocianat	Acid β-naftoic	$p.f._{11}$ 137°C	70
		p.t. 56°C	

2. Prepararea izocianaților: Într-un balon cu 3 gîturi prevăzut cu refrigerent de reflux și pîlnie de picurare, pe o baie de apă fierbinte, se picură încet soluția de azidă preparată mai sus. Are loc transpoziția cu o degajare violentă de azot. După terminarea adăugării se mai încălzește încă o oră, apoi se distilă în vid întîi solventul și apoi izocianatul.

[1]) după WEINSTOCK, J., *J. Org. Chem.*, 26 (1961), 3511.

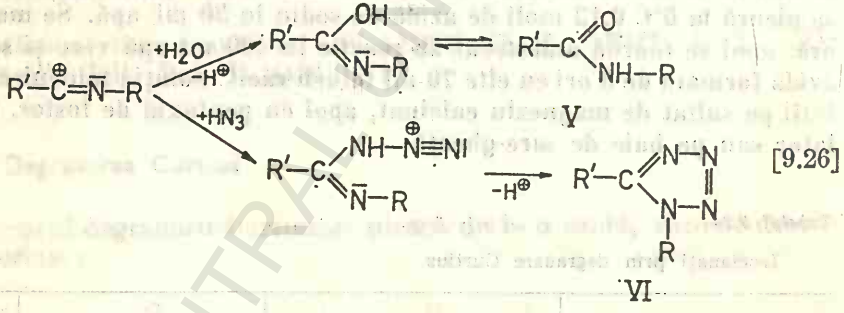
9.1.2.3. Reacţia Schmidt

Reacţia derivaţilor carbonilici cu acid azothidric în prezenţa unor acizi tari, după Schmidt, conduce prin migrarea unei grupări alchilice la amide. Transpoziţiei propriu-zise îi premerge o reacţie carbonilică normală (adiţia acidului azothidric şi eliminare de apă). În cazul cetonelor are loc următoarea succesiune de reacţii:



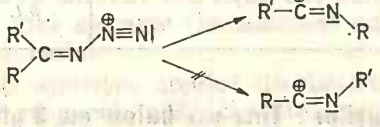
[9.25]

Ionul de carbeniu IV astfel format reacţionează cu apa (solventul) dînd o amidă, iar cu excesul de acid azothidric rezultă tetrazoli:



[9.26]

Cationul III din [9.25] nu este probabil un intermediar veritabil, ci la eliminarea azotului din II are loc concomitent migrarea restului R din poziţia *trans*. Deoarece poziţia spaţială a substituenţilor R şi R′ este fixată de legătura dublă C=N, este de aşteptat un mers steric unitar al transpoziţiei:



[9.27]

Eliminarea de apă din I în [9.25] conduce în general la acel izomer *cis-trans* al lui II, în care restul R mai voluminos şi gruparea diazoniu se găsesc în poziţia *trans*. De aceea, în reacţia Schmidt a cetonelor asimetrice există următoarea ordine a tendinţei de migrare a substituenţilor, care se abate de cea dată de D.9.1:

$$\text{terţ-}C_4H_9 > C_6H_5 \gtrsim \text{izo-}C_3H_7 > C_2H_5 > CH_3 \qquad [9.28]$$

Acizii carboxilici (R′ din [9.25] = OH) conduc în condiţiile reacţiei Schmidt la amina mai săracă cu un atom de carbon (vezi şi degradarea Curtius). Acidul carbamic N-disubstituit care corespunde amidei V din [9.26] — acelaşi produs care se formează şi în degradarea Hofmann (vezi [9.21]) — se descompune imediat în bioxid de carbon şi amină. Din acizi malonici se pot obţine astfel α-aminoacizi, deoarece este atacată numai o grupare carboxilică (formulare !).

Mod de lucru general pentru reacţia Schmidt (tabelul 9. 29).

Atenţie! **În reacţie se formează acid azothidric, care este foarte toxic şi exploziv. Deci nişă, ochelari de protecţie şi paravan de protecţie ! Vezi şi anexa de reactivi !**

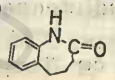
Într-un balon de 500 ml cu 3 gîturi prevăzut cu agitator şi refrigerent de reflux, cu evacuarea gazului format, se adaugă la un amestec de 0,1 moli derivat carbonilic, 50 ml acid sulfuric concentrat şi 150 ml cloroform la

Tabelul 9.29
Amine şi amide prin degradare Schmidt

Produs final	Substanţă iniţială	Varianta	Constante fizice	Randament %
n-Amilamină	Acid capronic	a	*p.f.* 104°C n_D^{20} 1,4115	70
Putrescină (1,4-Diaminobutan)	Acid adipic	a	*p.f.* 158°C *p.t.* 27°C Clorhidrat : *p.t.* 315°C (desc.)	70
n-Butilamină	Acid valerianic	a	*p.f.* 78°C n_D^{20} 1,4010 Clorhidrat : *p.t.* 195°C	70
Anilină	Acid benzoic	a[1])	*p.f.* 184°C n_D^{20} 1,5863	60
Piperidonă	Ciclopentanonă	b	$p.f._{14}$ 137°C *p.t.* 40°C	60
ε-Caprolactamă	Ciclohexanonă	b	$p.f._{12}$ 140°C *p.t.* 68°C	80
Acetanilidă	Acetofenonă	b	*p.t.* 114°C (alcool)	97
Propionanilidă	Propiofenonă	b	*p.t.* 105°C (alcool/apă)	65
Butiranilidă	Butirofenonă	b	*p.t.* 96°C (alcool/apă)	65
Benzanilidă	Benzofenonă	b	*p.t.* 161°C (alcool)	80
α-Acetnaftalidă	α-Naftilmetilcetonă	b	*p.t.* 160°C (alcool)	50
Homodihidrocarbostiril [2])	α-Tetralonă	b	*p.t.* 141°C	70
Fenantridonă [3])	Fluorenonă	b	*p.t.* 294°C	90

[1]) Iniţial nu se introduce acid clorhidric; distilatul de la antrenarea cu vapori de apă se extrage cu eter !

[2])



[3])

temperatura camerei și sub agitare puternică, 0,12 moli de azidă de sodiu în porțiuni mici, astfel încît reacția să nu devină prea violentă. După ce s-a introdus toată azida, se încălzește pe baie de apă, agitînd în continuare, încă 6 ore la 50°C. După răcire se toarnă amestecul de reacție peste 400 g gheață sfărîmată, se amestecă bine și se separă stratul cloroformic.

Prelucrare:

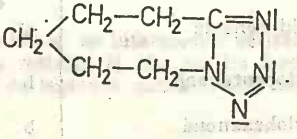
a) *Amine:* Se alcalinizează puternic faza apoasă, sub răcire, cu hidroxid de sodiu concentrat și se antrenează amina cu vapori de apă culegînd condensatul într-un recipient, în care există acid clorhidric diluat. De aici se poate obține clorhidratul prin evaporare la vid. În scopul obținerii aminei libere se dizolvă clorhidratul în puțină apă și se adaugă sub răcire hidroxid de sodiu solid punîndu-se astfel baza în libertate. Amina se reia în eter, soluția eterică se usucă pe hidroxid de sodiu și apoi se fracționează pe o coloană Vigreux de 30 cm.

b) *Amide:* Faza apoasă se neutralizează cu amoniac concentrat sub răcire, separîndu-se astfel amida. Substanțele solide se filtrează și se recristalizează, iar cele lichide se extrag cu cloroform. Extractele cloroformice reunite se usucă pe sulfat de magneziu și după îndepărtarea solventului se fracționează la vid.

Din stratul cloroformic separat din amestecul de reacție se mai poate obține o cantitate mică de amidă prin evaporarea solventului.

Ornitină din esterul acidului ciclopentanoncarboxilic și *lizină* din esterul acidului ciclohexanoncarboxilic: ADAMSON, D. W., *J. Chem. Soc.* (London), 1939, 1564.

Obținerea pentametilentetrazolului*[1]) *(Pentazol, Cardiazol).



Atenție! Trebuie respectate măsurile de securitate la manipularea acidului azothidric (vezi recomandările pentru reacția Schmidt).

Într-un balon de 1 l cu 3 gîturi prevăzut cu agitator, pîlnie de picurare și refrigerent de reflux se adaugă 0,1 moli ciclohexanonă și 0,27 moli acid azothidric, dizolvat în 280 ml benzen, timp de 45 de minute sub agitare și răcire cu gheață, la un amestec de 60 ml acid sulfuric concentrat și 100 ml benzen. Apoi se adaugă la amestecul de reacție 150 g gheață mărunțită, se separă faza apoasă, se alcalinizează apoi cu hidroxid de sodiu concentrat

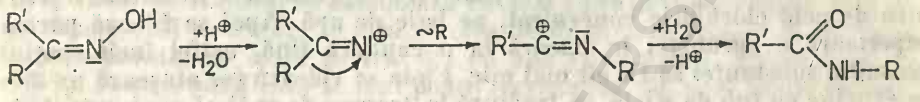
[1]) D.R.P. 439.041 (1924), în: FRIEDLÄNDER, P., „Fortschritte der Teerfarbenfabrikation", Springer-Verlag, Berlin, vol. 15 (1928), 333.

și se extrage cu benzen. După uscarea extractelor reunite pe sulfat de sodiu și distilarea solventului se obține pentametilen-tetrazolul prin distilarea în vid; $p.f._{12} = 194°C$; $p.t. = 60°C$. Distilatul se recristalizează din benzen. Randament = 50%.

Pentru obținerea acidului azothidric, vezi anexa de reactivi. Soluția trebuie neapărat titrată înainte de folosire.

9.1.2.4. Transpoziția Beckmann

Dacă oxima unei cetone sau aldehide se tratează cu acizi sau acizi Lewis (acid sulfuric, pentaclorură de fosfor), se formează întîi același intermediar ca în reacția Schmidt (III din [9.25]). Ca produs final se obțin amide ale acizilor carboxilici (transpoziție Beckmann):



I II III

[9.30]

Cationul II nici în acest caz nu apare sub formă liberă, ci eliminarea grupării hidroxilice (protonată) și transpoziția radicalului R′ din poziția trans au loc simultan. Produșii intermediari II și III din reacție există ca perechi de ioni. Rămîn valabile aceleași considerente despre tendința de migrare a substituenților ca la reacția Schmidt (D.9.1.2.3). Astfel se obține din metilarilcetonă cu preponderență *N*-arilamide ale acidului acetic.

Reacția Beckmann prezintă importanță tehnică mare la prepararea ε-caprolactamei, din care se obțin prin polimerizare fibre poliamidice (Relon, Perlon) și mase plastice poliamidice (vezi și tabelul 4.29 și tabelul 6.31).

Obținerea ε-caprolactamei din ciclohexanonoximă.

1. ***Ciclohexanonoximă.*** Într-un balon de 1 l cu 3 gîturi prevăzut cu agitator și pîlnie de picurare se dizolvă 1,5 moli clorhidrat de hidroxilamină și 1,2 moli acetat de sodiu cristalizat în 400 ml apă și se încălzesc pe o baie de apă la 60°C. Apoi se picură sub agitare 1 mol de ciclohexanonă, se mai agită încă o jumătate de oră la această temperatură, se răcește apoi la 0°C și se filtrează oxima separată. Faza organică se mai extrage încă de 3 ori cu eter. Oxima solidă se usucă în exicatorul de vid, iar soluția eterică pe sulfat de sodiu. Se distilă apoi eterul, oxima solidă se adaugă la reziduu și ambele se distilă în vid. $p.f._{12} = 104°C$; $p.t. = 90°C$; randament = = 70%.

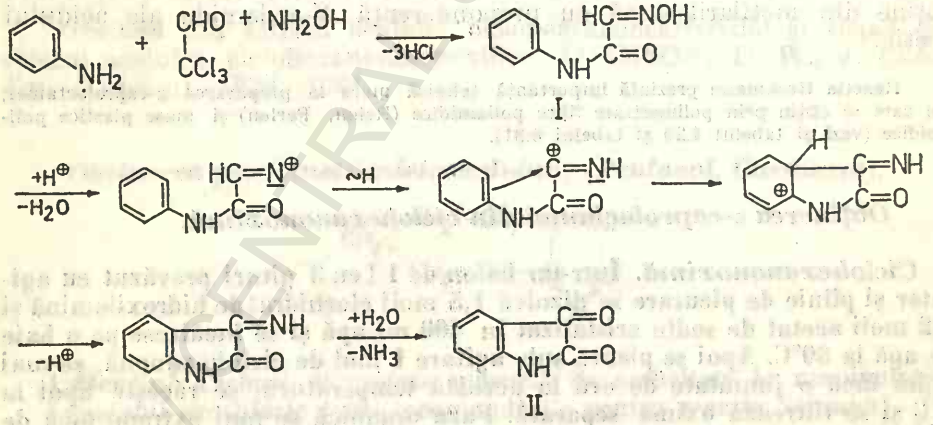
2. ***ε-Caprolactamă:*** Într-un pahar de 400 ml se amestecă la maximum 20°C sub răcire și agitare, 2 moli acid sulfuric concentrat cu 1 ml ciclohexanonoximă. Această soluție se picură în 1,5 moli acid sulfuric concentrat la 120°C care se găsește într-un balon cu 3 gîturi prevăzut cu termometru în interior, agitator, pîlnie de picurare și refrigerent de reflux (reacție

puternic exotermă !). Dacă temperatura scade sub 115°C, se întrerupe imediat adăugarea soluției de oximă, pînă cînd se ating din nou 120°C în balon, prin încălzire [1]). După ce s-a adăugat toată soluția de oximă, se încălzește încă 20 minute la 125—130°C și apoi se răcește. Amestecul rece de reacție se toarnă pe 0,5 kg gheață mărunțită și apoi se neutralizează sub răcire cu un amestec de gheață-sare cu amoniac concentrat față de fenolftaleină. Temperatura soluției nu are voie să depășească 20°C la neutralizare. ε-Caprolactama se extrage cu cloroform (de patru ori cu cîte 150 ml). Soluția cloroformică se spală cu apă și se usucă pe clorură de calciu, apoi se distilă la vid. $p.f._{12} = 140°C$; $p.t. = 68°C$; randament = 80%.

Polimerizarea ε-caprolactamei [2])

Într-o eprubetă cu pereți groși se topesc 3 g ε-caprolactamă tratată cu o picătură de acid clorhidric concentrat, pe baie de apă. Apoi se filează partea superioară a eprubetei în flacără la o capilară fină, astfel încît spațiul deasupra substanței să fie cît mai mic. Fiola se videază (se atașează un dop de cauciuc cu tub de sticlă, ca legătură la trompa de apă) și apoi se închide sub vid. Policondensarea are loc prin încălzire timp de 4 ore într-un bloc metalic la 250°C. După răcire, conținutul fiolei se întărește într-o masă dură, de aspectul fildeșului.

Obținerea isatinei



I

II

[9.31]

1. Izonitrozoacetanilidă (I). Într-un balon de 1 l se tratează succesiv 0,1 moli hidrat de cloral în 240 ml apă, cu 260 g sulfat de sodiu ($Na_2SO^4.10\ H_2O$), 0,1 moli anilină proaspăt distilată, care s-a dizolvat în 60 ml apă cu adaos de 0,1 moli acid clorhidric concentrat și cu 0,32 moli clorhidrat de

[1]) La temperatură mai joasă reacția este mai lentă, și dacă s-ar încălzi ulterior, oxima nereacționată ar suferi transpoziția exploziv.

[2]) A se formula această reacție !

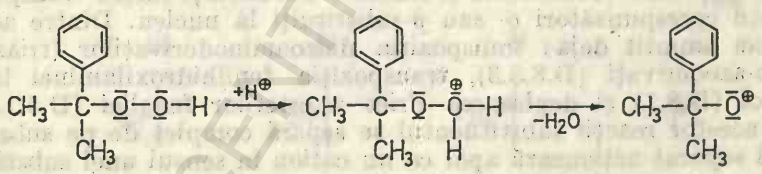
hidroxilamină, dizolvată în 100 ml apă. Se încălzește repede la fierbere. După ce amestecul a fiert 1 la 2 minute, se răcește balonul sub apă curgătoare. Se separă astfel izonitrozoacetanilida. Se filtrează, se spală bine cu apă și se usucă la vid. *p.t.* 175°C; randament = 80%.

2. Isatina (II). La 0,3 moli acid sulfuric, care s-a încălzit în prealabil la 50°C se adaugă într-un pahar mic 0,1 moli izonitrozoacetanilidă uscată în porțiuni mici, astfel încît temperatura să nu depășească 60—70°C. După ce s-a terminat adăugarea, se mai încălzește încă 10 minute la 80°C, se răcește încet și apoi se toarnă peste cantitatea de 10—12 ori mai mare de gheață. După 30 de minute se filtrează precipitatul și se spală cu apă rece. Produsul brut se suspendă în de 5 ori cantitate de apă fierbinte și se tratează sub agitare cu hidroxid de sodiu 40%, pînă la dizolvare completă (formarea sării de sodiu a isatinei). Sub agitare se tratează cu acid clorhidric 12% pînă la formarea unei cantități minime de precipitat. Acesta se filtrează și se aruncă, iar filtratul se acidulează cu acid clorhidric concentrat față de roșu Congo (*p*H = 3—4). Se lasă să stea 30 de minute și apoi se filtrează isatina separată, se spală de trei ori cu apă și se usucă. Randament = = 65%. Pentru purificare se mai poate recristaliza din acid acetic glacial. *p.t.* = 198°C.

Metoda se poate folosi și la scară semimicro.

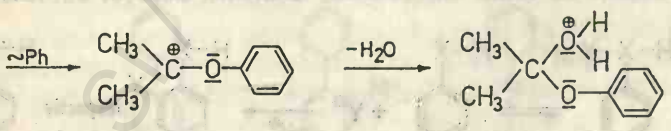
9.1.3. Transpoziții la atomul de oxigen

Dacă hidroperoxidul de cumen (vezi D.1.6) se tratează cu acizi diluați, acesta trece în fenol și acetonă. În această reacție se protonează întîi gruparea OH și se elimină sub formă de apă. Cationul format, cu un sextet electronic la atomul de oxigen (I din [9.32]) se transpune, prin migrarea unui radical fenil, în ionul de carbeniu II. Acesta adiționează apă și formează un semiacetal protonat III, care în condițiile de reacție se descompune în acetonă și fenol (*Sinteza fenolului după HOCK*):

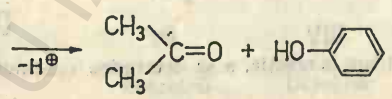


I

[9.32]



II III



Această reacție este întru totul analoagă transpozițiilor de sextet discutate pînă acum. Conform explicațiilor din D.9.1., este ușor de înțeles, de ce de preferință va migra radicalul fenil. Eliminarea de apă și migrarea radicalului fenil au loc sincron; formularea lui II este deci doar o simplificare.

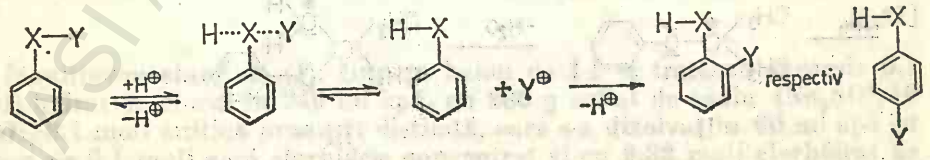
Acest tip de reacție s-a limitat pînă acum în aplicarea lui practică la sinteza fenolului. În industrie s-a impus acest procedeu petrochimic față de alte metode cunoscute de obținere a fenolului (care?).

Obținerea fenolului din hidroperoxid de cumen după Hock.

Într-un balon (vezi fig. A.77) prevăzut cu dispozitiv Hahn, umplut cu cloroform, cu refrigerent Liebig și vas de captare, se încălzește pe baie de apă, amestecul de reacție care rezultă la autooxidarea cumenului[1]) (vezi D.1.6) cu de 10 ori cantitatea de acid sulfuric 10%, pînă cînd nu se mai elimină acetonă (proba cu 2,4-dinitro-fenilhidrazină). Se mai încălzește încă o oră și apoi se răcește. Apoi se adaugă hidroxid de sodiu în cantitate dublă decît ar fi necesară pentru neutralizarea acidului sulfuric introdus și se filtrează printr-un filtru umed (nu la vid). Pe filtru rămîne un ulei, care se aruncă. Filtratul se extrage cu eter pentru îndepărtarea cumenului, se acidulează cu acid sulfuric și apoi se antrenează cu vapori de apă fenolul pus în libertate. Sfîrșitul distilării se recunoaște prin reacție negativă cu $FeCl_3$. Se extrage apoi distilatul cu eter, soluția eterică se usucă pe sulfat de sodiu și, în fine, prin distilare în vid se izolează fenolul. *p.f.* = 90°C; randament = 70%.

9.2. Transpoziții la aromate

Există o serie de reacții catalizate de acizi sau acizi Lewis, la care aminele aromatice *N*-substituite și fenolii *O*-substituiți suferă transpoziții în derivații corespunzători *o*- sau *p*-substituiți la nucleu. Dintre aceste reacții s-au amintit deja: transpoziția diazoaminoderivaților (triazene) în amino-azoderivați (D.8.3.3), transpoziția fenilhidroxilaminei în *p*-aminofenol (D.8.1) și deplasarea Fries a esterilor fenolici (D.5.1.7.1). În cazul acestor reacții substituentul se separă complet de pe substrat. Radicalul separat acționează apoi ca un cation în sensul unei substituții electrofile asupra nucleului aromatic. Aceste reacții sînt intermoleculare, așa cum s-a constatat în urma cercetărilor dedicate acestui subiect:



[9.33]

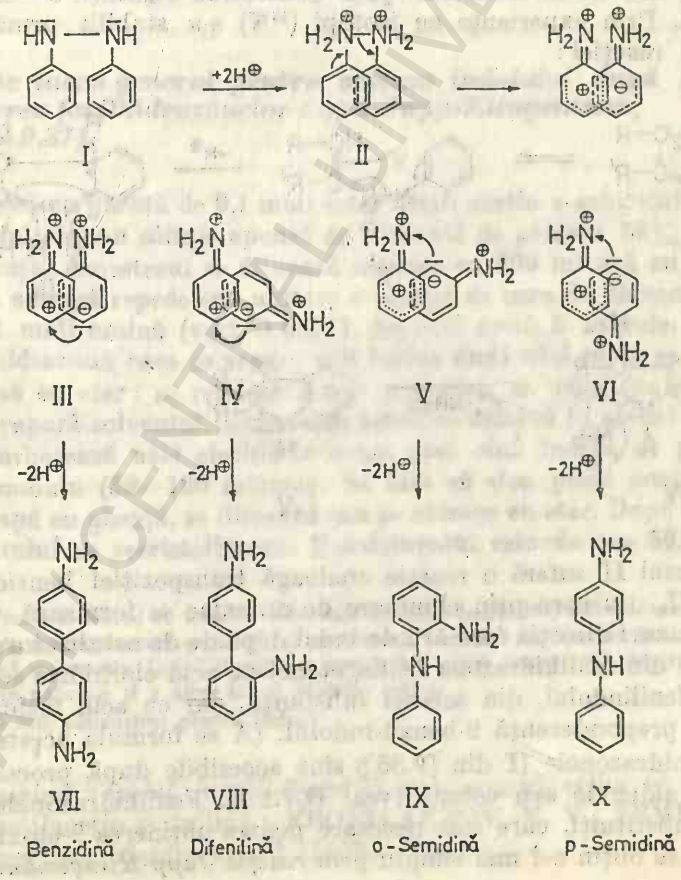
[1]) Înainte de a introduce amestecul de oxidare în reacție, a se determina conținutul de hidroperoxid!

În schimb, transpoziția benzidinică descrisă în cele ce urmează este un proces intramolecular.

9.2.1. Transpoziția benzidinică

Diarilhidrazinele suferă o transpoziție în prezența acizilor minerali puternici. Din hidrazobenzen (I din [9.34]) se obține astfel benzidina VII ca produs principal (transpoziție benzidinică) în amestec cu puțină difenilină VIII. Dacă poziția *p* a hidrazobenzenului este substituită, se obțin în funcție de natura substituenților difeniline, *o*- și *p*-semidine IX și X. În cazul substituției duble în para se formează numai *p*-semidinele. Transpozițiile decurg în mediu puternic acid conform mecanismului reprezentat în [9.34].

Prin ruperea legăturii din II se formează un cation care este capabil să substituie electrofil radicalul rămas (anilina). Formulele III—VI semnifică faptul că cele două nuclee participante sînt alăturate și rămîn legate sub forma unui complex.



[9.34]

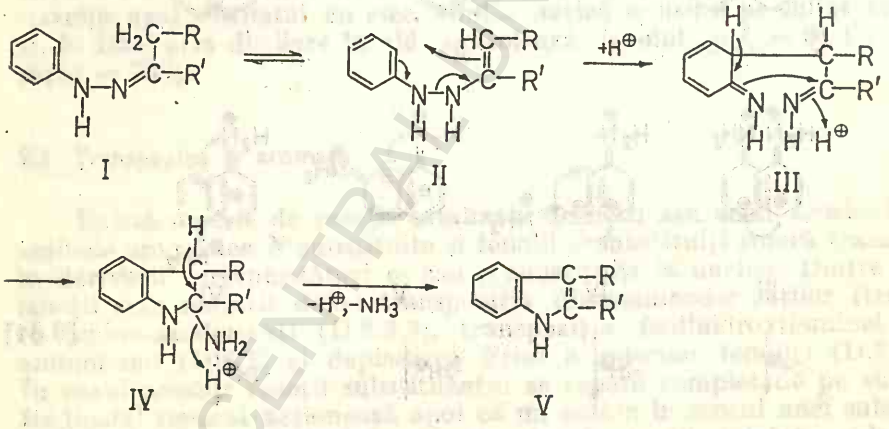
Obținerea benzidinei

Într-un pahar se adaugă încet sub răcire cu gheață și agitare, la 200 ml acid clorhidric 20%, 0,1 moli hidrazobenzen în 50 ml eter. Se mai adaugă apoi 100 ml acid clorhidric concentrat și se lasă să stea 30 de minute. Clorhidratul de benzidină separată se filtrează și se dizolvă în apă caldă cu un mic adaos de acid clorhidric. Din soluția clară se precipită benzidina cu hidroxid de sodiu concentrat, se filtrează, se spală bine cu apă și se recristalizează din alcool, *p.t.* = 127°C; randament = 80%.

Benzidina este un intermediar important pentru sinteza coloranților azoici (vezi D.8.3.3)

9.2.2. Sinteza indolului după Fischer

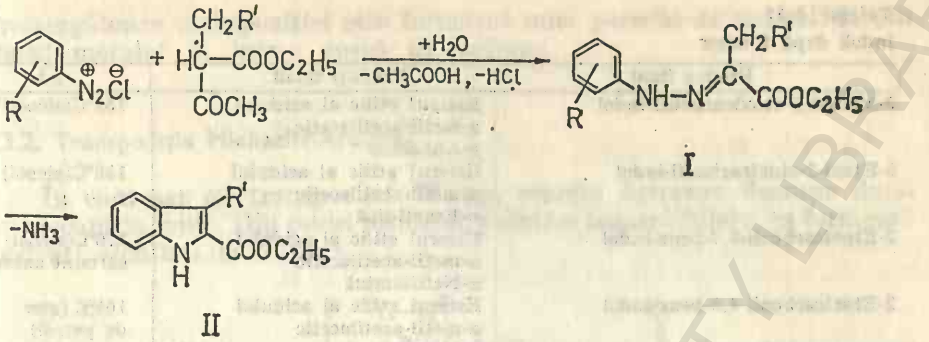
Sinteza indolilor din fenilhidrazonele aldehidelor și cetonelor după E. Fischer are loc de asemenea prin desfacerea legăturii N—N, în cataliză acidă. Prin experiențe cu izotopi (^{15}N) s-a stabilit următorul mecanism al reacției:



[9.35]

Produsul II suferă o reacție analoagă transpoziției benzidinice trecînd în III, din care prin eliminare de amoniac se formează indolul V. În unele cazuri direcția formării de indol depinde de catalizatorul folosit: în timp ce din fenilhidrazona fenilacetonei cu acid clorhidric se formează 2-metil-3-fenilindolul, din aceeași substanță, dar cu acid fosforic se formează cu preponderență 2-benzil-indolul. (A se formula aceste reacții!)

Fenilhidrazonele (I din [9.35]) sînt accesibile după procedeul obișnuit, din aldehide sau cetone (vezi D.7.1.1). Fenilhidrazonele esterilor piruvici substituiți, care sînt necesare pentru obținerea 2-etoxi-carbonil-indolilor, se obțin cel mai simplu prin *reacția Japp-Klingemann*:



[9.36]

Prin cuplarea alcalină a sării de diazoniu cu esterii acetoacetici α-substituiți se formează întîi azoderivați (vezi [8.33]). Aceștia se transformă în mediul de reacție prin scindare hidrolitică de acid acetic în fenilhidrazonele dorite.

Mod de lucru general pentru sinteza indolului după Fischer (obținerea fenilhidrazonelor după Japp-Klingemann, (tabelul 9.37).

O soluție răcită cu gheață de 0,1 moli ester acetil acetic α-substituit se tratează cu 35 ml dintr-o soluție apoasă de hidroxid de potasiu 50% apoasă, răcită la gheață. Amestecul se diluează ulterior cu 200 ml apă cu gheață, după care se adaugă repede sub agitare o soluție de sare de diazoniu obținută din 0,1 moli amină (vezi D.8.2.1). Se mai agită 5 minute, apoi se separă fenilhidrazonă care se separă sub forma unui ulei roșu, se extrage soluția apoasă cu eter; se reunesc fazele organice, se usucă pe sulfat de sodiu și se evaporă solventul. Hidrazona brută se dizolvă în alcool anhidru și apoi se barbotează acid clorhidric uscat pînă cînd începe să precipite clorura de amoniu (30—180 minute). Se lasă să stea peste noapte, apoi se toarnă în apă cu gheață, se filtrează sau se extrage cu eter. După îndepărtarea solventului se recristalizează. Randamentul este de cca 50%.

Între derivații indolului se numără substanțe naturale foarte importante, mai ales triptofanul, care este o componentă proteică, și serotonina, un hormon. Sinteza indolului după Fischer împreună cu reacția Japp-Klingemann prezintă o mare importanță pentru sinteza acestor substanțe naturale și a altor indoli biologic activi.

Ce sinteze mai cunoașteți pentru indol?

Heteroauxina (*acidul indolil-3-acetic*) din esterul etilic al acidului α-cianoetilacetilacetic și anilină: FEOFILAKTOV, V. V., SEMENOVA, N. K., *Sintezy org. Soedinenij*, 2 (1952), 63—69.

Tabelul 9.37
Indoli după Fischer

Produs final	Produşi finali	*p.t.*
5-Metoxi-2-etoxicarbonil-indol	Esterul etilic al acidului α-metil-acetilacetic *p*-Anisidină	153°C(alcool)[1]
5-Etoxi-2-etoxicarbonil-indol	Esterul etilic al acidului α-metil-acetilacetic *p*-Fenetidină	156°C(alcool)
2-Etoxicarbonil-6,7-benz-indol	Esterul etilic al acidului α-metil-acetilacetic α-Naftilamină	170°C(alcool/ cărbune animal)
2-Etoxicarbonil-4,5-benz-indol	Esterul etilic al acidului α-metil-acetilacetic β-Naftilamină	161°C (eter de petrol)
5-Metoxi-3-metil-2-etoxi-carbonil-indol	Esterul etilic al acidului α-etil-acetilacetic *p*-Anisidină	147°C(alcool)[1]
5-Etoxi-3-metil-3-etoxi-carbonil-indol	Esterul etilic al acidului α-etil-acetilacetic *p*-Fenetidină	167°C (alcool/ cărbune animal)
3-Metil-2-etoxicarbonil-6,7-benz-indol	Esterul etilic al acidului α-etil-acetilacetic α-Naftilamină	176°C (alcool/ cărbune animal)
3-Metil-2-etoxicarbonil-4,5-benz-indol	Esterul etilic al acidului α-etil-acetilacetic β-Naftilamină	176°C (alcool/ cărbune animal)
5-Metoxi-3-*n*-propil-2-etoxicarbonil-indol	Esterul etilic al acidului α-*n*-butil-acetilacetic *p*-Anisidină	106°C (alcool) [1]
5-Etoxi-3-fenil-2-etoxi-carbonil-indol	Esterul etilic al acidului α-benzil-acetilacetic *p*-Fenetidină	148°C (alcool/ cărbune animal)

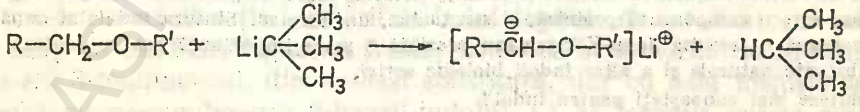
[1]) Se face o prepurificare prin recristalizare din eter de petrol.

9.3. Transpoziţii ilidice

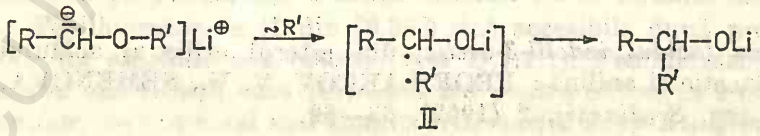
În prezent cîştigă o importanţă tot mai mare în chimia organică preparativă, transpoziţiile ilidice. Acestea constituie inversul transpoziţiilor 1,2-nucleofile, tratate în D.9.1. Cele mai importante reacţii de acest tip sînt transpoziţia Wittig şi transpoziţia Michaelis-Arbuzov.

9.3.1. Transpoziţia Wittig

În reacţia eterilor provenind din alcooli primari cu terţ-butilitiu sau hidrură de sodiu se formează eteri α-metalaţi, care în condiţiile de reacţie suferă şi o transpoziţie într-un alcoxid.



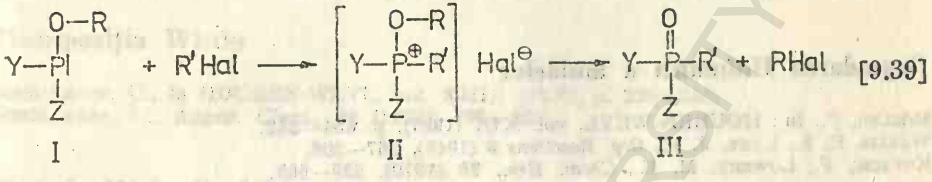
[9.38]



Premergătoare transpoziției este formarea unei perechi de radicali II din eterul metalat I, într-o cușcă de solvent.

9.3.2. Transpoziția Michaelis-Arbuzov

În contrast cu transpoziția Wittig, reacția Arbuzov decurge după un mecanism ionic. Din esteri fosforoși, printr-o transalchilare, se formează derivați alchilați la fosfor:



[9.39]

a) Y = Z = OAlchil
Ester fosfit → ester monoalchil fosfonic
b) Y = alchil, Z = OAlchil
diester fosfonic → ester dialchilfosfinic
c) Y = Z = alchil
Ester fosfinic → trialchilfosfinoxid

În reacția Arbuzov se cuaternizează întîi (II) fosforul trivalent nucleofil (I). Acest produs intermediar instabil (II) suferă în condițiile de reacție o transpoziție trecînd în derivatul fosforului pentavalent III.

Reacția aceasta a deschis calea spre clase de derivați deosebit de interesanți. Derivații fosfororganici se folosesc astăzi mult ca insecticide (de exemplu Dipterex, Paration).

> ***Atenție!*** **Derivații fosfororganici sînt extrem de toxici. Se lucrează întotdeauna cu mănuși de cauciuc și sub nișă!**

Etilfosfonat de dietil din trietilfosfit și iodură de etil: KOSOLAPOFF, G. M., *Org. Reactions*, 6 (1951), 286.

Acidul 3-brompropan-1-fosfonic din trietilfosfit și 1,3-dibrompropan: KOSOLAPOFF, G. M., *Org. Reactions*, 6 (1951), 287.

9.4. Indicații de literatură

Transpoziția Wagner-Meerwein

STREITWIESER, A., *Chem. Rev.*, 56 (1956), 698.

Transpoziția Demjanov, Reacția Tiffeneau

SMITH, P. A. S., BAER, D. R., *Org. Reactions*, 11 (1960), 157–188.

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Transpoziția pinacolică-

COLLINS, C. J., *Quart. Rev.*, **14** (1960), 357.

Transpoziția Wolff, reacția Arndt-Eistert

HENECKA, H., în : HOUBEN-WEYL, vol. VIII (1952), p. 456—458, 556, 668—669.
BACHMANN, W. E., STRUVE, W. S., *Org. Reactions* **1** (1942), 38—62.
RODINA, L. L., KOROBICYNA, I. K., *Usp. Chimii* **36** (1967), 611—635.
RIED, W., MENGLER, M., *Fortschr. chem. Forsch.* **5** (1965), 1—88.

Degradarea Hofmann a amidelor

MÖLLER, F., în : HOUBEN-WEYL, vol. XI/1 (1957), p. 854—862.
WALLIS, E. S., LANE, J. F., *Org. Reactions* **3** (1946), 267—306.
KOVACIC, P., LOWERY, M. K., *Chem. Rev.*, **70** (1970), 639—665.

Degradarea Curtius

MÖLLER, F., în : HOUBEN-WEYL, vol. XI/1 (1957), p. 862—872.
SMITH, P. A. S., *Org. Reactions* **3** (1946), 337—450.
LWOWSKI, W., *Angew. Chem.*, **79** (1967), 922.

Reacția Lossen

YALE, H. L., *Chem. Rev.*, **33** (1943), 209.

Reacția Schmidt

MÖLLER, F., în : HOUBEN-WEYL, vol. XI/1 (1957), p. 872—876, 899—903.
WOLFF, H., *Org. Reactions* **3** (1946), 307—336.
KOLDOBSKIJ, G. J., ș.a., *Usp. Chimii*, **40** (1971), 1790—1813.

Transpoziție Beckmann

MÖLLER, F., în : HOUBEN-WEYL, vol. XI/1 (1957), p. 892—899.
KNUNJANC, J. L., FABRICNYI, B. P., *Reakcii Metody Issledonaija Soedineija*, **3** (1954), 137—251.
DONARUMA, L. G., HELDT, W. Z., *Org. Reactions* **11** (1960), 1—156.
VINNIK, M. I., ZACHARANI, N. G., *Usp. Chim.*, **36** (1967), 167—198.

Reacția Hock

HOCK, H.; KROPF, H., *Angew. Chem.*, **96** (1957), 313—321.

Transpoziția benzidinică

MÖLLER, F., în : HOUBEN-WEYL, vol. XI/1 (1957), p. 839—848.

BCU IAȘI CENTRALĂ UNIVERSITARĂ LIBRARY

Sinteza indolului după E. Fischer

The Chemistry of Indole, Academic Press, New York/London, 1970.
KITAJEV, J. P., *Usp. Chimii*, **28** (1959), 336—368.
ROBINSON, B., *Chem. Rev.*, **63** (1963), 373—401.
ROBINSON, B., *Chem. Rev.*, **69** (1969), 227—250.

Reacția Japp-Klingemann

PHILLIPS, R., *Org. Reactions*, **10** (1959), 143—178.

Transpoziția Wittig

SCHÖLLKOPF, U., în HOUBEN-WEYL, vol. XIII/1 (1970), p. 228—230.
SCHÖLLKOPF, U., *Angew. Chem.*, **82** (1970), 795—805.

Reacția Michaelis-Arbuzov

KOSOLAPOFF, G. M., *Org. Reactions*, **6** (1951), 276—291.
FREEDMAN, L. D., DOAK, G. O., *Chem. Rev.*, **57** (1957), 479—523.
CRAMER, F., în „Neuere Methoden", vol. 3 (1961), p. 219—225.
HENNING, H. G., HILGETAG, G., *Z. Chem.*, **7** (1967), 169—176.
SASSE, K., în : HOUBEN-WEYL, vol. XII/1 (1963), p. 433—453.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

E. Identificarea substanţelor organice

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

1. Probe preliminare și încercări pentru grupări funcționale

La identificarea substanțelor organice prin reacții chimice nu se poate aplica o metodă de separare strictă, ca în analiza calitativă anorganică, deoarece este imposibilă încadrarea multitudinii de substanțe organice într-o schemă rigidă. În majoritatea cazurilor însă este posibil ca prin procedeele cromatografiei de gaze (vezi A.2.5.4.3) precum și prin cromatografie pe hîrtie sau în strat subțire (vezi A.2.5.4 și A.2.6.3) să se identifice substanțele existente în amestecul de analizat. Prin combinarea cu spectroscopia IR, RMN sau UV și cu probele preliminare descrise în cele ce urmează, se poate determina în scurt timp compoziția calitativă a unui amestec de analizat. La punctul E.1.2. se dau anumite analize pentru grupări funcționale, care îl ajută pe chimist să obțină informații despre caracterul chimic al substanțelor analizate, atunci cînd lipsesc mijloace moderne de analiză. De regulă se trasează un spectru IR și din acesta se obțin suficiente informații despre grupările existente. După ce s-au identificat grupările din moleculă se transformă substanțele cu reactivi corespunzători în combinații cristaline (derivați).

Prin compararea punctelor de topire de la 2—3 derivați ai substanței necunoscute cu valorile punctelor de topire din tabele (vezi E.6) se dovedește în mod normal cu suficientă siguranță identitatea lor. O dovadă suplimentară este determinarea masei molare sau echivalente, iar pentru verificarea rezultatelor se mai efectuează *reacții speciale*, care se găsesc în literatură pentru fiecare substanță.

Alte indicații generale:

a) *Împărțirea substanței de analizat*: analiza se poate face cu maximum 5 g de substanță, dacă se respectă prescripțiile ce urmează. Din acestea cam 1—2 g substanță sînt necesare pentru probe preliminare și pentru stabilirea grupărilor funcționale. Alte 2 g se folosesc pentru identificare, iar restul servește ca rezervă, pentru eventuale repetări. Aceasta înseamnă lucrul cu mare economie, în special la probele preliminare. La testarea grupărilor funcționale trebuie avut în vedere că multe reacții dau derivați care se pretează pentru identificare.

b) *Valoarea probei martor*: Pentru începător este foarte important ca prin probe martor să cîștige încredere și siguranță în metodele analitice și anume prin folosirea probelor martor în două direcții. Pe de o parte, se efectuează reacția în condițiile date, însă fără substanța de analizat, pentru a recunoaște eventuale rezultate fals pozitive datorită unor solvenți impuri sau reactivi impuri (de exemplu la reacții de culoare sau la oxidarea cu permanganat de potasiu în soluție acetonică, vezi E.1.2.1.2). Pe de altă

parte, atunci cînd reacţiile cu substanţa de analizat sînt negative, se face verificarea prin adaos de substanţe cunoscute care trebuie să dea rezultate pozitive, dacă s-au respectat condiţiile corecte de reacţie (de exemplu în cazul reacţiilor negative pentru compuşi carbonilici, se adaugă puţină acetonă. Dacă apare acum un precipitat înseamnă condiţii de reacţie corecte).

c) *Pregătirea substanţei*: Substanţa de analizat trebuie să fie pură. De aceea substanţele lichide se fracţionează pe cît posibil, eventual chiar şi la vid, iar unitatea fracţiilor se verifică prin cromatografie de gaz. Substanţele solide se recristalizează, după probele de solubilitate (vezi E.1.1.5), pînă la constanţa punctului de topire şi se verifică prin cromatografie în strat subţire.

1.1. Probele preliminare

1.1.1. Aspectul exterior al substanţei

a) *Culoarea*: Majoritatea substanţelor pure sînt incolore. De aceea se verifică dacă coloraţia unei substanţe se păstrează după recristalizare respectiv distilare sau dacă această coloraţie provine numai de la impurităţi.

Următoarele clase importante de substanţe sînt colorate: nitro-, nitrozo- (numai în forma monomeră), azoderivaţii, chinonele. Aminele aromatice şi fenolii, mai ales acei polifuncţionali prezintă de obicei o coloraţie galbenă pînă la brună, care provine de la produşii de oxidare. Prin aceasta însă reacţiile nu sînt influenţate şi se poate renunţa la o purificare intensivă.

b) *Mirosul*: Anumite grupe de derivaţi au un miros caracteristic: hidrocarburile din seria terpenilor (camfenul, carenul, pinenul), precum şi ciclohexanona, pinacolona, *terţ*-butanolul (miros terpenic); alcoolii inferiori; acizii graşi inferiori (acidul formic şi acetic au miros înţepător, de la acidul propionic în sus au un miros neplăcut (de transpiraţie)); cetonele inferioare; aldehidele; hidrocarburile halogenate (dulceag, ameţitor); fenolul (miros de „carbol"); eterii fenolici (miros de anison); nitroderivaţii aromatici (miros de migdale amare); esterii alcoolilor alifatici (miros de fructe); izonitrilii (dulceag neplăcut); mercaptanii, tioeterii şi alţii (miros neplăcut de hidrogen sulfurat). Proba organoleptică (degustare) care se recomandă în literatura mai veche, nu este deloc indicată, deoarece o mare parte din substanţele organice sînt fiziologic active chiar şi în cantităţi foarte mici.

1.1.2. Determinarea constantelor fizice

Determinarea şi importanţa constantelor fizice, ca punctul de topire, punctul de fierbere, indicele de refracţie şi densitatea vor fi discutate în paragraful A.3. Forma cristalină a substanţei se determină împreună cu punctul de topire sub microscop cu masă de încălzire, cînd se poate observa concomitent şi sublimarea, eliminarea apei de cristalizare ş.a.

1.1.3. Probe de ardere şi de calcinare

Se încălzesc cîteva picături respectiv cristale de substanţă şi se observă şi se notează orice modificare a aspectului, culorii, mirosului şi apariţia componentelor volatile.

Dacă substanţa este inflamabilă şi arde cu o flacără slab strălucitoare, aproape albastră, înseamnă că este vorba de o combinaţie bogată în oxigen (alcool, eter etc.), iar cînd flacăra este strălucitoare galbenă, cu funingine,

înseamnă că este vorba de sisteme nesaturate, bogate în carbon (hidrocarburi aromatice, acetilene etc.).

Dacă după ardere rămîne un reziduu, se calcinează pînă la oxidarea componentelor cu conținut de carbon și se analizează reziduul anorganic eventual încă prezent. Dacă se identifică astfel un oxid sau carbonat al unui metal, sarea a existat sub forma unei combinații acide (acid carboxilic, fenol, etc). Dacă rezultă o sulfură, sulfit sau sulfat, se poate bănui existența unui derivat bisulfitic de aldehide respectiv cetone, sau a unei sări a unui acid sulfinic sau sulfonic sau a unei mercaptide.

1.1.4. Identificarea elementelor

Proba Beilstein (prezența halogenilor): Se umectează o sîrmă de cupru calcinată cu substanță de analizat, respectiv se pun cîteva cristale pe ea și se introduce sîrma în marginea flăcării de la un bec Bunsen. Halogenurile de cupru formate în timpul arderii colorează marginea flăcării în verde pînă la verde-albastru.

Aceasta este o probă foarte sensibilă ! Doar absența halogenilor poate fi dovedită univoc ! Unii derivați organici cu azot dau uneori reacție pozitivă chiar și în absența halogenului.

În combinațiile organice mai apar pe lîngă elementele tipice, cum ar fi : carbon, hidrogen și oxigen, și alte elemente, de preferință azot, sulf și halogeni. Pentru a identifica aceste elemente se dezagregă substanța necunoscută cu sodiu metalic și se transformă elementele existente într-o formă solubilă în apă :

$$C, H, O, N, S, Hal \xrightarrow{Na} Na_2S,\ NaCN,\ NaHal,\ NaSCN$$

Dezagregarea combinațiilor organice cu sodiu.

Atenție! **Reacții explozive cu nitroalcani, azide organice, diazoesteri, săruri de diazoniu și unele polihalogenuri alifatice. Reacția și descompunerea se face numai sub nișă și cu ochelari de protecție !**

Într-un tubușor de sticlă se introduce 5—20 mg de substanță. Se introduce apoi în tubușorul care se ține înclinat, o bucățică de sodiu curățată, de cca 4 mm, pînă aproape de substanță. Apoi se încălzește sodiul ca o flacără mică, în așa fel încît să se topească și să intre astfel în reacție cu substanța [1]). Se mai încălzește puțin pînă la incandescență (de multe ori are loc o carbonizare) și apoi se introduce tubușorul fierbinte în 5 ml apă distilată, care se află într-un pahar. Tubușorul se sparge, iar soluția apoasă a sărurilor de sodiu se filtrează și se folosește pentru identificarea heteroatomilor.

În caz că substanța ar exploda la amestecarea sau încălzirea cu sodiu, se procedează în felul următor : se dizolvă 0,1 g din substanță în 1—2 ml acid acetic glacial, apoi se introduce 0,1 g praf de zinc. Se încălzește pînă la fierbere ușoară, pînă cînd tot zincul a trecut în soluție. Se evaporă apoi soluția la sec, iar reziduul se dezagregă după procedeul de mai sus.

[1]) Se recomandă ca substanțele lichide să se trateze cu sodiu chiar și la rece. Dacă se degajă hidrogen înseamnă că există combinații acide : acizi, alcooli, derivați C—H acizi etc.

În caz că următoarele reacții de identificare ar fi negative se repetă, pentru siguranță, dezagregarea o dată sau de două ori, eventual cu o cantitate mai mare de sodiu.

Identificarea azotului (proba Lassaigne): 1 ml din soluția de dezagregare filtrată se tratează cu 0,5 ml de soluție apoasă de sulfat de fier (II), apoi se fierbe 1—2 minute, se adaugă 2 picături de soluție de clorură ferică (III), se mai încălzește încă o dată și după răcire se acidulează pînă la reacție slab acidă. Dacă substanța conține azot, apare albastru de Berlin (uneori doar o coloratie verde-albăstruie), care se mai recunoaște foarte ușor dacă se pun cîteva picături din soluția bine agitată pe hîrtie de filtru.

Dacă substanța conține sulf, identificarea azotului poate fi uneori îngreunată. În acest caz se repetă dezagregarea cu o cantitate dublă de sodiu și se efectuează proba de azot cu o cantitate mai mare de sulfat de fier (II) (de ce?).

Identificarea sulfului: 1—2 ml din soluția dezagregată se acidulează cu acid acetic. Se adaugă cîteva picături de soluție de acetat de plumb. Apariția unui precipitat negru dovedește existența sulfului. Proba devine mai sensibilă dacă se tratează 0,5 ml din soluția alcalină de dezagregat cu două picături dintr-o soluție apoasă de pentacianonitrozil ferat (III) disodic (nitroprusiat de sodiu). În prezență de sulf apare o coloratie violetă.

Identificarea halogenilor: Halogenii se identifică, după acidularea soluției de dezagregat cu acid azotic concentrat, ca de obicei, cu azotat de argint. În prezența azotului se formează acid cianhidric care înaintea precipitării cu azotat de argint se îndepărtează prin fierbere pe baie de apă.

Diferențierea dintre halogeni se face după metodele analizei anorganice. Bromura în amestec cu clorura și iodura se mai poate identifica prin proba cu eozină, foarte sensibilă și specifică: 0,5 ml din soluția dezagregată se tratează cu cîteva picături de acid sulfuric concentrat pînă la reacție acidă și apoi se adaugă 3—5 picături de soluție concentrat de permanganat. Apoi se acoperă sticluța cu hîrtie, îmbibată în soluție de fluoresceină și se încălzește la cca 40-50°C. După 15 minute se ține hîrtia în vapori de amoniac. În prezența bromului se colorează în roz.

Pentru identificarea fluorului se evaporă la sec 1 ml din soluția de dezagregat, se adaugă 0,5 ml acid sulfuric concentrat și puțin bicromat de potasiu și se agită puternic. Se constată umectarea pereților vasului. Apoi se încălzește precaut și se agită iarăși. În prezența fluorului nu se mai umectează pereții vasului.

Fluorul se poate identifica și prin *proba cu zirconiu-lac de alizarină:* 2 ml din soluția de dezagregat se acidulează cu acid acetic și se fierbe; de aici se pun 1—2 picături pe hîrtia cu zirconiu-alizarină. În prezența fluorului hîrtia se decolorează respectiv se colorează în galben.

1.1.5. Determinarea solubilității

Determinarea solubilității este foarte importantă, deoarece de aici se pot trage concluzii în privința polarității moleculei și a anumitor grupări funcționale. În plus, din experiențele de solubilitate reiese cum trebuie purificată o substanță solidă (solventul pentru recristalizare), respectiv dacă un amestec poate fi astfel separat.

Testele se fac cu următorii reactivi (în această ordine):

— apă
— eter
— hidroxid de sodiu 5%
— soluție de bicarbonat de sodiu 5%
— acid clorhidric 5%
— acid sulfuric concentrat
— alcool, benzen, acid acetic glacial, eter de petrol (pentru recristalizarea și separarea amestecurilor).

0,01—0,1 g substanță se tratează în porțiuni cu cca 3 ml solvent și se amestecă bine. Pentru a determina solubilitatea în hidroxid de sodiu diluat, în bicarbonat și acid clorhidric, se agită cu atenție, în cazul amestecurilor de substanțe se separă partea nedizolvată și în fiecare caz se neutralizează soluția apoasă. La neutralizare se observă dacă derivatul inițial se separă din nou. O tulburare a filtratului neutralizat atunci cînd s-au respectat cantitățile prescrise de substanță este deja o indicație pozitivă asupra proprietăților bazice sau acide. În cazul dizolvării în bicarbonat trebuie avută în vedere degajarea de bioxid de carbon!

Dacă la temperatura camerei nu are loc dizolvarea, se încălzește pînă la fierbere. Însă înainte de încălzire cu acizi sau hidroxizi, trebuie întotdeauna observat dacă substanța nu se modifică ireversibil prin hidroliză (se izolează din nou substanța și se determină punctul de topire sau de fierbere!).

Concluzii ce se pot trage din solubilitate:

a) *Solubilitatea în apă și eter*: După solubilitatea lor diferențiată în apă și eter, combinațiile organice se pot împărți în următoarele grupe principale:

I. solubile în apă, insolubile în eter
II. solubile în eter, insolubile în apă
III. solubile în apă și eter
IV. insolubile în apă și eter

Grupa I: Substanțe în care predomină radicalul polar: săruri, polioli, hidrați de carbon, aminoalcooli, acizi hidroxicarboxilici, acizi di- și policarboxilici, amide inferioare, aminoacizi alifatici, acizi sulfonici.

Grupa II: Substanțe, în care predomină radicalul nepolar: hidrocarburi, derivați halogenați, eteri, alcooli cu peste 5 atomi de carbon, cetone și aldehide superioare, oxime superioare. acizi carboxilici mijlocii și superiori, acizi carboxilici aromatici, anhidride de acizi, lactone, esteri, nitrili superiori și amide superioare, fenoli, tiofenoli, amine superioare, chinone, derivați azoici.

Grupa III: Substanțe în care influența radicalului polar este compensată de cea a radicalului nepolar: alcooli alifatici inferiori, aldehide și cetone alifatice inferioare, nitrili alifatici inferiori, amide și oxime, eteri ciclici inferiori (tetrahidrofuran, dioxan), acizi carboxilici inferiori și mijlocii, hidroxi- și cetoacizi, acizi bicarboxilici, fenoli polivalenți, amine alifatice, piridina și omologii săi, aminofenoli.

Grupa IV: Hidrocarburi policondensate, amide superioare, antrachinone, derivați purinici, unii aminoacizi (cistină, tirosină), acid sulfanilic, amine și sulfonamide superioare, derivați macromoleculari.

b) *Solubilitatea în baze și acizi*: La aceste probe trebuie verificat dacă nu se modifică substanța. Deosebit de univoc decurg aceste reacții în cazul substanțelor din clasele de solubilitate II și IV, deoarece prin formare de săruri, substanțele devin de regulă solubile în apă.

În cazul grupelor I și III, deci la substanțe, care de la bun început sînt solubile în apă, se verifică întîi *p*H-ul cu hîrtie indicator.

Aminele alifatice și aminele aromatice sînt solubile în acid clorhidric diluat. (Solubilitatea scade considerabil cu numărul grupărilor arilice. Difenilamina se dizolvă puțin, iar trifenilamina deloc).

Solubile în hidroxid de sodiu *și* bicarbonat de sodiu sînt substanțele puternic acide, cum ar fi acizii carboxilici, acizii sulfonici și sulfinici, cîțiva fenoli puternic acizi (nitrofenoli, 4-hidroxicumarina) etc. Solubile *numai* în hidroxid de sodiu sînt: fenolii, unii enoli, imidele, nitroderivații primari alifatici, arilsulfonamidele nesubstituite sau monosubstituite la azot, oximele, tiofenolii, mercaptanii.

Prin reacția cu hidroxizi se pun în libertate bazele organice din sărurile lor. Acestea se separă fie cristaline sau sub formă de ulei respectiv sînt observabile prin mirosul lor. Acizii grași cu numărul de atomi de carbon peste 12 nu se mai dizolvă clar în hidroxizi, ci formează săpunuri tipice, care sînt soluții micelare, opalescente.

Derivații β-dicarbonilici, care reacționează imediat cu hidroxid de potasiu alcoolic formînd săruri, nu se pot neutraliza cu hidroxid de sodiu 5%.

Anumite substanțe se dizolvă atît în baze cît și în acizi (substanțe amfotere). Acestea sînt: aminoacizi, aminofenoli, acizi aminosulfonici și aminosulfinici ș.a.

c) *Solubilitatea în acid sulfuric-concentrat*: Dizolvarea în acid sulfuric concentrat este deseori legată de o reacție care se manifestă prin încălzire, degajare de gaz etc. De aceea nu se pot trage concluzii generale valabile în urma testului cu acid sulfuric, însă de multe ori se obțin anumite indicații, dintre care se vor enumera următoarele: substanțele mesaturate se transformă în esteri sulfurici solubili în apă; substanțele oxigenate se dizolvă de obicei cu formare de săruri de oxoniu, dacă restul organic nu conține mai mult de 9—12 atomi de carbon; alcoolii se esterifică sau se deshidratează; olefinele se pot polimeriza; unele hidrocarburi se sulfonează; trifenilcarbinolul, fenolftaleina și alți derivați prezintă fenomene de halocromie; derivații iodului se descompun cu separare de iod.

1.1.6. Planul unei identificări chimice cu luarea în considerare îndeosebi a probelor preliminare

Prin probele preliminare se obțin o multitudine de informații, care însă de obicei nu se exploatează suficient. De aceea în fig. E.1 se dă un plan detaliat pentru această parte a identificării chimice. A se avea în vedere că probele preliminare trebuie făcute cu substanțe pure; amestecurile se separă în prealabil [1]).

În plan sînt cuprinse doar cele mai importante informații; de aceea se folosesc toate indicațiile date în acest capitol (E.1.1).

1.2. Testarea grupărilor funcționale

Prin determinarea solubilităților, a heteroatomilor, a constantelor fizice (punct de topire, punct de fierbere, masă moleculară etc.), precum și culoarea substanței s-au obținut deja indicații esențiale privind tipul probabil al combinației de analizat. Pentru o precizare se înregistrează un spectru în IR. Prin absorbțiile caracteristice se indică grupele funcționale despre care poate fi vorba. Din spectru se recunosc de asemenea parafinele și hidrocarburile aromatice prin absența absorbțiilor tipice ale grupărilor funcționale.

[1]) După datele din fig. E.1 se pot separa și unele amestecuri datorită solubilității diferite a combinațiilor cu grupări funcționale diferite! Dacă o probă a confirmat această posibilitate, se recomandă separarea unei cantități mai mari de substanță.

O altă posibilitate constă în procedura clasică de folosire a unor reacţii care decurg în timp cît mai scurt posibil şi care se manifestă prin anumite modificări caracteristice, cum ar fi precipitarea, virarea culorii, formarea unor substanţe cu miros caracteristic sau prin modificarea solubilităţii.

Într-un număr mare de combinaţii organice, datorită posibilităţii de combinare a mai multor grupări funcţionale într-o singură moleculă, poate fi îngreuiată identificarea. În practică este posibil să se recunoască asemenea combinaţii, dacă se ia în considerare influenţa tuturor grupărilor funcţionale existente în moleculă asupra reacţiei specifice de identificare (vezi E.4, problemele 1.1.—1.5).

În legătură cu aceasta, cititorul trebuie avertizat faţă de supraevaluarea reacţiilor de culoare, care sînt descrise în literatură ca fiind caracteristice pentru anumite combinaţii, deoarece în multe cazuri şi alte substanţe dau reacţii asemănătoare.

1.2.1. Testarea derivaţilor nesaturaţi

Recunoaşterea unei combinaţii nesaturate este posibilă în principiu prin reacţiile de adiţie prezentate în D.4. În cele ce urmează se descrie adiţia bromului în soluţie de tetraclorură de carbon şi decolorarea permanganatului. Alte indicaţii asupra combinaţiilor nesaturate rezultă din spectrul IR (vezi A.3.6.2).

1.2.1.1. Reacţia cu bromul

Mod de lucru, vezi D.4.1.5.

Tetraclorura de carbon, ca solvent, are avantajul că nu dizolvă HBr şi permite astfel şi identificarea unor substituţii, care sînt caracterizate prin degajare de HBr.

Limite: Nu toate olefinele adiţionează brom! Prezenţa grupărilor $-I$ şi $-M$ la un atom de carbon dublu legat încetineşte reacţia sau o împiedică complet. Olefinele împiedicate steric adiţionează de multe ori bromul numai în acid acetic glacial sau apă. Aminele alifatice şi aromatice pot să inducă în eroare deoarece şi ele decolorează soluţia.

Substituţiile care decurg cu degajare de HBr împiedică o precizare a naturii reacţiei. Aceasta mai ales în cazul enolilor, fenolilor, metilcetonelor şi esterilor malonici. Combinaţii uşor oxidabile, ca de exemplu mercaptanii, deranjează.

1.2.1.2. Reacţia cu permanganat

Această reacţie se completează întotdeauna cu adiţia de brom.

0,1 g substanţă se dizolvă în 2 ml apă sau 2 ml acetonă [1]) şi se adaugă în picături o soluţie apoasă 2% de permanganat. Testul este negativ dacă nu se decolorează mai mult decît 3 picături.

[1]) Acetona trebuie să fie stabilă faţă de permanganat, dacă nu, se adaugă întîi atîta permanganat, pînă cînd nu mai are loc decolorarea.

Limite : Această reacţie de oxidare (vezi D.6.5.1.) constituie o completare binevenită a adiţiei de brom. Olefinele înalt conjugate care adiţionează foarte greu bromul, reacţionează cu permanganat. În plus, toate substanţele uşor oxidabile dau un test pozitiv, cum ar fi enolii, fenolii, mercaptanii, tioeterii, aminele, aldehidele, esterii formici, alcoolii. Deseori se obţin rezultate fals pozitive din cauza impurităţilor uşor oxidabile.

1.2.2. Testarea aromatelor

În principiu, toate reacţiile de substituţie discutate în D.5 se pretează pentru identificarea aromatelor. În plus, se mai obţin indicaţii preţioase şi din spectroscopia IR !

1.2.2.1. Reacţia cu acidul azotic

Atenţie! **Reacţia este uneori foarte violentă, vezi D.5.1.3.**
La 0,1 g substanţă se adaugă încet sub agitare continuă, 3 ml amestec nitrant (1 parte HNO_3 fumans, 1 parte H_2SO_4 concentrat). Apoi se încălzeşte sub nişă pe o baie de apă, timp de 5 minute la 45—50°C şi se toarnă pe 10 g gheaţă mărunţită, iar uleiul sau produsul solid obţinut se separă.

Se verifică existenţa unei grupări nitro prin reducere cu zinc şi clorură de amoniu. Fenilhidroxilamina formată astfel, reduce soluţia amoniacală de oxid de argint (reactivul Tollens) la argint metalic.

0,3 g substanţă se dizolvă în 10 ml etanol 50% şi apoi se adaugă 0,5 g clorură de amoniu şi 0,5 g praf de zinc. Amestecul se agită şi se încălzeşte 2 minute la fierbere. După răcire se filtrează şi se adaugă reactiv Tollens [1]). Separarea de argint metalic dovedeşte existenţa unei grupări nitro sau nitrozo.

Limite : vezi D.5.1.3.

1.2.2.2. Reacţia cu cloroform şi clorură de aluminiu

Se adaugă 0,1 g substanţă la 2 ml cloroform anhidru. Apoi se adaugă precaut 0,5 g clorură de aluminiu astfel încît o parte să rămînă pe pereţii eprubetei. Apariţia diferitelor nuanţe în această zonă a eprubetei indică cu precizie existenţa unui aromat [2]).

1.2.3. Testarea unor substanţe puternic reducătoare (reacţia cu soluţie amoniacală de argint)

Substanţele puternic reducătoare pun în libertate argint metalic din soluţia amoniacală de oxid de argint.

---

[1]) vezi anexa de reactivi
[2]) Pentru detalii vezi la : TALSKY, G., *Z. Analyt. Chem.*, 188, (1962), 416 ; 191 (1962), 191 ; 195 (1963), 171.

0,05 g substanță se tratează cu 2—3 ml reactiv Tollens proaspăt preparat, într-o eprubetă curată (a se spăla înainte cu acid azotic concentrat fierbinte). În caz că nu se formează oglinda de argint la rece, se încălzește scurt timp la 60—70°C.

Reacția este pozitivă pentru aldehide, hidrați de carbon reducători; α-dicetone, α-cetoli, fenoli polivalenți, α-naftoli, aminofenoli, hidrazine, hidroxilamine, α-alcoxi- și α-dialchilaminocetone ș.a. De asemenea și cîteva amine aromatice, ca de exemplu *p*-fenilendiamină, dau o reacție pozitivă.

1.2.4. Indicații pentru aldehide și cetone

Aldehidele și cetonele se pot recunoaște după frecvențele lor caracteristice din spectre IR (vezi tabelul A.136).

1.2.4.1. Reacția cu dinitrofenilhidrazină

Aldehidele și cetonele se identifică prin derivatul lor cu 2,4-dinitrofenilhidrazonă.

Mod de lucru, vezi D.7.1.1.

Limite: Prin soluția acidă de reactivi se hidrolizează cei mai mulți acetali, cetali, oxime și azometine și derivații carbonilici formați se precipită sub formă de 2,4-dinitrofenilhidrazone. Reacția eșuează în cazul hidroxicetonelor (aciloine).

Pentru diferențierea aldehidelor de cetone se poate folosi oxidabilitatea mai ușoară a aldehidelor.

1.2.4.2. Reacția cu soluția Fehling

0,05 g substanță și 2—3 ml soluție Fehling [1]) se fierb 5 minute pe baia de apă.

Testul este pozitiv dacă precipită oxid de cupru galben sau roșu.

Limite: aldehidele aromatice nu dau în mod normal acest test. Prezența concomitentă a altor grupări puternic reducătoare deranjează (E.1.2.3).

1.2.4.3. Reacția cu fuxină-bioxid de sulf (reactiv Schiff)

La două picături sau 0,05 g substanță se adaugă 2 ml reactiv Schiff [1]) și se agită bine soluția.

Reacția este pozitivă, dacă soluția se colorează de la roz pînă la violet.

Limite: Reacția nu reușește cu glioxali și hidrați de carbon, hidroxialdehide aromatice și aldehide α, β-nesaturate. Substanțele care absorb ușor SO_2 pot da reacție falsă de aldehide.

---

[1]) vezi anexa de reactivi

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

1.2.5. Indicații privind alcoolii, fenolii, enolii

A se lua în considerare frecvențele IR caracteristice acestor clase de substanțe, vezi tabelul A.136.

Derivații hidroxilici dau cu reactivul de azotat de ceriu și amoniu, complecși colorați. Cu reactivul de clorură ferică se poate face o diferențiere a enolilor și fenolilor de alcooli.

1.2.5.1. Reacția cu reactivul de azotat de ceriu și amoniu[1]

Substanțe solubile în apă : **Se diluează 0,5 ml soluție de reactivi cu 3 ml apă distilată și se adaugă 5 picături dintr-o soluție apoasă concentrată de substanță.**

Substanțe insolubile în apă : **Se diluează 0,5 ml de reactiv cu 3 ml dioxan, se adaugă în picături atîta apă, pînă se obține o soluție clară și apoi se adaugă 5 picături dintr-o soluție concentrată de substanță în dioxan.**

În prezența alcoolilor, reactivul se colorează în roșu. Fenolii dau în soluție apoasă un precipitat verzui-brun pînă la brun, iar în dioxan o coloratie roșu închis pînă la brun.

Limite : Reacția decurge univoc cu acele combinații, care nu posedă mai mult de 10 atomi de carbon ; în cazul combinațiilor mai mari, coloratia este mai puțin intensivă. Alcoolii polivalenți se pot identifica similar, dar soluția se poate decolora rapid prin oxidare. Reacția pozitivă apare și în cazul multor amine sau altor substanțe, care se pot oxida ușor la combinații colorate.

1.2.5.2. Reacția cu clorură ferică

1 picătură de substanță se dizolvă în 5 ml alcool și apoi se adaugă 1—2 picături dintr-o soluție apoasă 1% de clorură ferică.

Reacția pozitivă înseamnă o colorare roșu-sînge pînă la albastru-marin în cazul enolilor alifatici respectiv albastru pînă la violet în cazul fenolilor.

Limite : Reacția pozitivă indică existența fenolilor și enolilor. Cele mai multe oxime și acizi hidroxamici dau o coloratie roșie, derivații hidroxilici ai chinolinei și ai piridinei dau coloratie roșu-brun, albastru sau verde. Coloratii roșii apar de asemenea și în cazul derivaților hidroxilici ai pentaheterociclurilor cu caracter aromatic. Aminoacizii și acetații dau coloratii brune respectiv roșii, iar difenilamina dă o coloratie verde. Mulți fenoli nu dau această reacție de culoare.

1.2.5.3. Reacția cu săruri de cupru (II)

Alcoolii polivalenți formează cu ionii de Cu(II) complecși mai ales în mediu alcalin.

5—6 picături de substanță se dizolvă în hidroxid de sodiu diluat și se adaugă cîteva picături dintr-o soluție foarte diluată de sulfat de cupru.

[1] vezi anexa de reactivi.

Dacă nu apare un precipitat de hidroxid de cupru, înseamnă că există probabil un alcool polivalent.

1.2.5.4. Reacția cu clorură de zinc/acid clorhidric (reactiv Lukas)

Pentru diferențierea alcoolilor primari, secundari și terțiari se folosesc deosebirile de viteză în reacția de substituție a grupei OH cu ionii de clorură (vezi D.2.4.1).

La 1 ml substanță se adaugă repede 6 ml reactiv Lukas [1]). Se agită amestecul, se lasă să stea 5 minute și se observă.

Alcoolii primari inferiori (pînă la 5 atomi de carbon) se dizolvă, soluția se colorează deseori chiar închis, rămîne însă clară.

Alcoolii secundari dau întîi o soluție clară, însă soluția devine în curînd tulbure și pînă la urmă se separă picături fine de clorură de alchil.

În cazul alcoolilor terțiari se formează rapid 2 faze, una din ele fiind clorura.

Limite: Deoarece testul Lukas depinde de apariția clorurii de alchil insolubile, se poate aplica bineînțeles numai la acei alcooli care se dizolvă clar în reactiv. Alcoolul alilic se comportă ca un alcool secundar (de ce?).

1.2.5.5. Reacția cu reactivul Deniges

Alcoolii terțiari și în parte și cei secundari se deshidratează ușor sub acțiunea acidului sulfuric concentrat. Olefinele astfel generate formează cu ionii de mercur precipitate de culoare galben pînă la roșu.

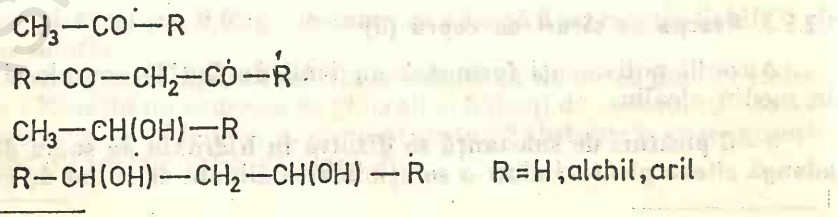
Se încălzesc 3 ml reactiv Deniges [1]) cu cîteva picături de substanță, 1—3 minute pînă la fierbere.

Alcoolii terțiari dau precipitate de culoare galben pînă la roșu. Alcoolii primari și mai ales cei secundari dau de asemenea precipitate în anumite condiții, care însă sînt incolore. Esterii alcoolilor terțiari se pot saponifica cu acest reactiv și dau astfel reacție pozitivă. Tiofenul se precipită sub forma unui complex.

1.2.6. Proba cu iodoform (reacția cu hipoiodit de sodiu)

Mod de lucru, vezi la D.6.5.3.

Limite: Proba cu iodoform este pozitivă pentru următoarele tipuri de combinații:



[1] vezi anexa de reactivi

Nu dau reacţia cu iodoform:

$$CH_3-CO-CH_2-X \qquad X=CN, NO(COOR)$$

1.2.7. Indicaţii privind derivaţii saponificabili în mediu alcalin

1.2.7.1. Reacţia cu hidroxid de sodiu (proba Rojahn)

0,1 g substanţă se dizolvă în 3 ml alcool, apoi se adaugă 3 picături dintr-o soluţie alcoolică de fenolftaleină şi atîta hidroxid de sodiu alcoolic 0,1 N, pînă cînd apare o coloraţie roşie. Se încălzeşte apoi 5 minute pe baie de apă la 40°C.

Dacă coloraţia roşie dispare, înseamnă că reacţia este pozitivă. Pentru siguranţă, experienţa se repetă cu aceeaşi probă printr-un adaos nou de hidroxid de sodiu, de cîteva ori.

Reacţie pozitivă dau esterii, lactonele, anhidridele, halogenurile uşor saponificabile, amidele şi nitrilii.

Limite: Acizii liberi se neutralizează înainte de probă. Dicetonele scindabile (vezi D.7.2.8) deranjează, precum şi substanţele rezinificabile sau disproporţionabile (vezi D.7.3.2).

1.2.7.2. Reacţia cu hidroxilamina (testul acidului hidroxamic)

Testul acidului hidroxamic se bazează pe aminoliza derivaţilor acizilor carbonici cu hidroxilamina (vezi tabelul 7.7).

0,05 g substanţă se tratează cu 1 ml soluţie de clorhidrat de hidroxilamină alcoolică 0,5*N* şi apoi se adaugă 0,2 ml hidroxid de sodiu 6*N*. Amestecul se încălzeşte la fierbere, se răceşte din nou şi apoi se picură 2 ml de acid clorhidric 1*N*. În caz că amestecul devine tulbure, se adaugă 2 ml alcool. Dacă se adaugă 1—2 picături dintr-o soluţie apoasă 5% de clorură ferică şi apare o coloraţie roşie-închisă pînă la violet înseamnă că reacţia este pozitivă. În caz că coloraţia nu este stabilă, trebuie adăugată mai multă soluţie de clorură ferică.

Reacţie pozitivă dau clasele de combinaţii de la punctul E.1.2.7.1., iar dintre derivaţii halogenaţi numai halogenurile de acizi şi trihalogenurile geminale.

Limite: Acidul formic, acidul lactic şi nitroderivaţii alifatici dau reacţie pozitivă. Următorii esteri nu dau testul acidului hidroxamic: esterii acidului carbonic, uretanii, esterii acidului cloroformic, esterii acidului sulfonic şi esterii acizilor anorganici. Fenolii nu deranjează reacţia. Acizii carboxilici se pot identifica analog.

O probă de acid carboxilic se tratează cu 1 ml clorură de tionil, se încălzeşte 10 minute pe baie de apă, se evaporă clorura de tionil în vid, iar reziduul se tratează în modul descris cu hidroxilamină.

Limite: acizii carboxilici care dau cloruri acide ușor volatile nu se pot identifica.

1.2.7.3. Reacția cu hidroxid de potasiu concentrat

Amidele și nitrilii nu se pot identifica în general prin proba Rojahn.

Substanța se tratează într-o eprubetă cu KOH concentrat, se curăță marginea eprubetei de urmele de hidroxid, apoi se închide lejer cu un tampon de vată, și ulterior se încălzește amestecul la fierbere (porțelan poros !). Pe tamponul de vată se așază o fîșie umedă de hîrtie de turnesol roșu. Dacă aceasta se colorează în albastru indică prezența unor nitrili sau amide simple.

Limite: Sărurile de la amine simple, precum și imidele, hidrazidele acizilor carboxilici etc. dau de asemenea reacție pozitivă.

1.2.8. Indicații privind aminele

Aminele se pot recunoaște deja în probele preliminare prin solubilitatea lor și conținutul lor în azot. Aminele primare se pot recunoaște prin proba izonitrilului. Diferențierea dintre amine primare alifatice și aromatice se face prin diazotare și cuplare. Aminele primare, secundare și terțiare se separă prin intermediul sulfamidelor (reacție Hinsberg, vezi D.8.5).

A se identifica benzile de vibrație de valență NH din spectrul IR (vezi tabelul A.136).

1.2.8.1. Reacția cu cloroform (proba izonitrilului)

Atenție **! Izonitrilii sînt puternic toxici ! Reacția se face sub nișă, apoi se tratează cu acid clorhidric concentrat pentru descompunere.**

2—3 picături din substanța de analizat sau în cazul substanțelor solide, un vîrf de spatulă, se dizolvă în 1 ml etanol. Se adaugă 2 ml hidroxid de sodiu diluat și cîteva picături de cloroform și se încălzește scurt timp la fierbere.

Apariția unui miros neplăcut foarte intens (probă martor) indică formarea unui izonitril. A se formula mersul reacției !

Limite: Această reacție este foarte sensibilă și este provocată deja de urme de amine. Amine cu punct de fierbere ridicat formează un izonitril cu presiune de vapori mică și din acest motiv se pot recunoaște greu.

1.2.8.2. Reacția cu acidul azotos

Atenție **! Nitrozaminele sînt foarte toxice; a nu ajunge în contact cu pielea ! A se lucra sub nișă !**

Mod de lucru, vezi D.8.2.1.

Soluția de sare de diazoniu care se obține din amine primare aromatice se cuplează cu β-naftol (vezi D.8.3.3). Apariția unui precipitat portocaliu pînă la portocaliu-roșu indică prezența unei amine primare aromatice.

Limite : dacă există o amină secundară se formează de obicei în reacția cu acidul azotos o nitrozamină gălbuie insolubilă în apă. În cazul aminelor alifatice secundare inferioare, nitrozaminele dimpotrivă sînt ușor solubile în apă. Aminele terțiare nu reacționează (vezi D.8.2.1).

N, *N*-Dialchilanilinele formează *p*-nitrozoderivați, vezi și D.5.1.8, care se pot recunoaște prin culoarea lor verde ce apare la alcalinizare. Aminele alifatice primare formează alcooli, care se separă sub formă de ulei dacă catena de carbon este mai lungă. Alcoolii alifatici inferiori se pot salifia prin saturare cu carbonat de potasiu după ce au fost în prealabil neutralizate cu hidroxid de potasiu.

1.2.8.3. Reacția cu ninhidrină

Se fierb 1—2 mg substanță scurt timp în puțină apă cu 4—5 picături dintr-o soluție apoasă 1% de ninhidrină.

În prezența unui aminoacid soluția se colorează pînă la violet închis.

Limite : Amoniacul, aminele primare și sărurile lor deranjează, deoarece prezintă colorații asemănătoare.

1.2.9. Indicații privind nitro- și nitrozoderivații

1.2.9.1. Reacția cu zinc și clorură de amoniu

Mod de lucru, vezi la E.1.2.2.1.

Reacția se bazează pe formarea hidroxilaminelor, care reacționează cu reactivul Tollens formînd argint metalic.

Limite : Nu se pretează pentru acest test substanțele care reduc reactivul Tollens (vezi E.1.2.3).

Nitroderivații alifatici primari și secundari se diferențiază după cum urmează :

1.2.9.2. Reacția formei aci cu clorură ferică

Se agită o probă de substanță cu hidroxid de sodiu concentrat. Sarea de sodiu formată se filtrează, se dizolvă în puțină apă, se acoperă cu eter și se adaugă în picături soluția apoasă de clorură ferică. Prin agitare se colorează stratul eteric în roșu pînă la roșu-brun.

1.2.9.3. Reacția formei aci cu acid azotos

Proba se tratează cu o soluție de azotit de sodiu în hidroxid de sodiu 10N. Precipitatul format se dizolvă adăugînd cîteva picături de apă. Apoi se tratează cu acid sulfuric diluat adăugat treptat cu răcire.

În cazul nitroderivaților primari apare în mediu slab alcalin o coloraţie roșu-intens, care dispare din nou în mediu acid. Nitroderivații secundari formează prin acidulare pseudonitroli colorați în albastru intens pînă la verde și care se pot extrage cu cloroform (vezi și D.8.2.3).

1.2.10. Indicații privind hidrolizabilitatea atomilor de halogen

Cîteva picături din soluția apoasă sau alcoolică din derivatul halogenat se tratează cu 2 ml dintr-o soluție etanolică de azotat de argint 2%. În cazul cînd după 5 minute de ședere la temperatura camerei nu apare nici o coloraţie, se încălzește soluția pînă la fierbere. Coloraţia apărută trebuie să se mențină și după ce se adaugă 2 picături de acid azotic.

Pe baza solubilităţii lor, substanţele se pot împărți în următoarele clase :

I. *Substanțe solubile în apă*, precipitare la temperatura camerei : sărurile aminelor cu acizi halogenați, halogenurile acizilor alifatici inferiori.

II. *Substanțe insolubile în apă* :

a) precipitare la temperatură camerei : cloruri de acizi, halogenuri terțiare de alchil, dibromuri alifatice geminale, α-halogenoeteri, halogenuri de alil, ioduri de alchil.

b) precipitare la temperatură mai ridicată : cloruri primare și secundare de alchil, dibromuri vicinale, dinitroclorbenzeni.

c) nu are loc precipitarea : halogenuri de aril, halogenuri de vinil, tetraclorură de carbon ș.a.

1.2.11. Indicații privind mercaptanii și tiofenolii

Aproape toate combinațiile din această clasă de substanțe se pot recunoaște deja prin mirosul lor neplăcut și penetrant.

Pentru identificarea lor se pot utiliza reacţii cu săruri de metale grele sau reacţii de culoare.

1.2.11.1. Reacția cu săruri de metale grele

Se dizolvă o probă de substanță în puțin alcool și se tratează cu o soluție apoasă concentrată a unei sări de metal greu (de exemplu acetat de plumb, clorură de mercur (II), clorură cuproasă (I).

În prezența unui tiol se formează un precipitat caracteristic care prin încălzire trece de obicei în sulfura corespunzătoare. Mercaptidele de plumb și cupru sînt galbene, mercaptidele de mercur (II) sînt incolore.

1.2.11.2. Reacția cu acidul azotos

Proba se dizolvă în etanol și se tratează cu nitrit de sodiu solid. Se adaugă apoi cu atenție acid sulfuric diluat.

Mercaptanii primari și secundari sînt colorați în roșu. Mercaptanii terțiari și tiofenolii sînt colorați întîi în verde, iar apoi de asemenea în roșu.

Limite : Acidul tiocianic și esterii acidului tiocianic precum și cîțiva derivați xantogenați dau aceeași reacție. Acizii mercaptocarboxilici nu dau colorații intense, iar în cazul acidului mercaptocinamic reacția nu are loc.

1.2.11.3. Reacția cu pentacianonitrozil ferat (III) disodic (nitroprusiat de sodiu

Proba se dizolvă în apă, alcool sau dioxan și se tratează cu 5 picături de hidroxid de sodiu 2*N* și 5 picături de soluție de nitroprusiat de sodiu. Prezența mercaptanilor se manifestă printr-o coloratie violetă.

După toate aceste probe preliminare ar trebui să fie posibilă încadrarea majorității substanțelor într-o anumită clasă. În același timp s-au obținut deja și o serie de derivați utilizabili pentru identificarea lor.

2. Obținerea derivaților

Pentru identificarea unei combinații necunoscute se folosesc diferite metode :

a) Obținerea unor derivați solizi la care se poate determina punctul de topire comparat cu o probă autentică (punct de topire mixt) sau cu punctele de topire din tabele.

Pentru caracterizarea univocă ar trebui preparați pe lîngă probele preliminare cel puțin 3 derivați diferiți, iar punctele lor de topire trebuie să coincidă cu valorile similare ale substanțelor autentice.

b) Determinarea masei moleculare a substanței necunoscute prin echivalentul (cifra) de saponificare sau neutralizare, determinarea cantității precipitate de halogenură de argint ș.a. sau determinarea directă a masei moleculare a combinației după metodele obișnuite (vezi cărțile practice de chimie fizică), dar mai cu seamă prin spectrometria de masă, extrem de utilă în acest scop.

c) Obținerea de derivați urmată de determinarea echivalentului de scindare. Această metodă constituie o completare valoroasă a comparării punctelor de topire cu acelea din tabele.

d) O substanță este caracterizată univoc și atunci cînd spectrul ei IR este identic cu cel al probei autentice (domeniul „*fingerprint*" sau „amprenta digitală", vezi A.3.6.2). Pentru diferențierea izomerilor de structură se pretează atît spectroscopia IR, cît și mai cu seamă cea RMN (vezi A.3.6.2. și A.3.6.3).

2.1. Eteri

Eterii sînt în general combinații foarte stabile. Cei mai mulți eteri sînt solubili în acid clorhidric concentrat cu formare de sare de oxoniu.

Aceste săruri se descompun prin diluare cu apă (metoda separării din amestecuri). Eterii alchilarilici formează săruri de oxoniu numai cu acid sulfuric concentrat, cînd are loc sulfonarea parţială a nucleului aromatic.

2.1.1. Scindarea eterilor cu acid iodhidric respectiv bromhidric

Mod de lucru, vezi D.2.4.2.

Iodurile respectiv bromurile de alchil izolate prin distilare se identifică sub formă de picraţi de S-alchil-tiouree (vezi D.2.5.5).
Limite: vezi D.2.4.2.

2.1.2. Scindarea eterilor cu clorură de zinc/clorură de 3,5-dinitrobenzoil

Se fierbe o oră la reflux 1 g de substanţă, 0,15 g clorură de zinc anhidră şi 0,5 g clorură de 3,5-dinitro-benzoil. După răcire se adaugă 10 ml de soluţie 2*N* de sodă şi se încălzeşte pe baia de apă pînă la 90°C. După un timp de repaos se separă esterul acidului dinitrobenzoic, care se filtrează, se spală cu soluţie de sodă şi apă şi apoi se dizolvă în 10 ml tetraclorură de carbon. Dacă nu se formează o soluţie clară, se filtrează la cald. Dacă la rece nu se depun cristale, se evaporă solventul.

Limite: Această metodă se poate aplica numai eterilor alifatici simetrici (de ce?). Sînt posibile interferenţe cu alcooli, amine etc. Aceste substanţe trebuie eliminate în prealabil.

2.2. Aldehide şi cetone

Cei mai utili derivaţi sînt fenil-, *p*-nitrofenil- şi 2-4-dinitrofenilhidrazonele, precum şi semicarbazonele şi oximele. Majoritatea aldehidelor şi cîteva cetone formează prin amestecare cu o soluţie 40% de bisulfit, aducţi cristalini, care pot servi la separarea lor (vezi D.5.1.7.3., D.6.2.2., D.9.1.1.3).

2.2.0.1. Obţinerea fenilhidrazonelor

Mod de lucru, vezi D.7.1.1.

Pentru obţinerea fenil- şi *p*-nitrofenilhidrazonelor, se foloseşte ca solvent în locul acidului sulfuric acid acetic 50%.
2,4-Dinitrofenilhidrazonele sînt în mod normal galbene pînă la portocaliu şi sînt combinaţii cristaline; din derivaţii carbonilici α, β-nesaturaţi se formează produşi coloraţi în roşu închis.
Limite: Fenilhidrazonele, în contrast cu 2,4-dinitrofenilhidrazonele, sînt de multe ori lichide, mai ales în cazul aldehidelor inferioare şi de aceea nu se pretează pentru caracterizarea acestora. Acetalii şi cetalii precum şi oximele formează în condiţiile date hidrazonele corespunzătoare.

2.2.0.2. Obținerea semicarbazonelor

Mod de lucru, vezi D.7.1.1.

Toate semicarbazonele sînt solide și se obțin direct de puritate corespunzătoare pentru punct de topire.

Limite : Viteza de formare a semicarbazonelor este uneori foarte mică.

2.2.0.3. Obținerea derivatului dimedonic[1])

Limite : derivații dimedonici se pretează mai ales pentru aldehide inferioare. Cetonele reacționează la temperaturi peste 100°C, în acid acetic glacial.

2.2.0.4. Determinarea greutății echivalente prin titrarea oximelor

Mod de lucru, vezi D.7.1.1.

2.2.1. Chinone

Chinonele se recunosc după culoarea și sensibilitatea lor față de alcalii (colorare). Cu acid sulfuric concentrat formează derivați „oniu" intens coloraţi. În condiții reducătoare, chinonele formează hidrochinone incolore. Intermediar însă se formează deseori și chinhidrone colorate în verde.

Chinonele se caracterizează sub forma semicarbazonelor sau diacetaților de hidrochinonă.

2.2.1.1. Obținerea semicarbazonelor

Se încălzesc 0,2 g chinonă și 0,2 g clorhidrat de semicarbazidă cu puțină apă. Precipitatul galben se recristalizează din apă.

2.2.1.2. Obținerea diacetaților de hidrochinonă

Se suspendă 0,5 g chinonă în 2,5 ml anhidridă acetică, se tratează cu 0,5 g praf de zinc și 0,1 g acetat de sodiu anhidru fin pulverizat, se încălzește cu atenție pînă la dispariția culorii chinonice și apoi se mai fierbe un minut. Se adaugă 2 ml acid acetic glacial și se decantează la cald, reziduul spălîndu-se apoi cu 3—4 ml acid acetic glacial fierbinte. Soluțiile acetice reunite se tratează cu puțină apă și se răcesc. Se poate face recristalizarea din alcool diluat sau eter de petrol.

[1]) HORNING, E. C., HORNING, H. G., *J. Org. Chem.*, **11**, 95 (1946).

2.2.2. Monozaharide

Derivaţii caracteristici ai monozaharidelor sînt osazonele.

Mod de lucru, vezi D.7.1.1.

Limite: Punctele de topire ale diferitelor osazone sînt uneori foarte apropiate încît nu se pretează întotdeauna pentru identificare. O metodă favorabilă pentru caracterizare este cromatografia de hîrtie sau în strat subţire (vezi A.2.5.4.1 şi A.2.6.3). Ca eluent se recomandă un amestec din butanol, acid acetic glacial, apă (4 : 1 : 1) sau fenol saturat cu apă (în fiecare caz solventul trebuie distilat în prealabil, şi de asemenea se aplică şi substanţa de test!). Petele corespunzătoare zaharurilor reducătoare se developează prin stropire cu ftalat de anilină [1]) şi încălzire la 105°C (10 minute).

Zaharurile nereducătoare se colorează cu un amestec din părţi egale dintr-o soluţie alcoolică de 0,2% de naftorezorcină şi o soluţie de acid tricloracetic 2% în apă şi apoi încălzirea plăcilor la 100°C, timp de cîteva minute.

2.2.3. Acetali şi cetali

Acetalii şi cetalii se identifică prin hidroliză acidă şi prin identificarea ulterioară a derivaţilor carbonilici corespunzători şi a alcoolului (vezi E.2.3).

Acetalii inferiori se hidrolizează repede (3—5 minute la reflux, HCl 1—2%), acetalii superiori necesită 30—60 minute. În cazul combinaţiilor insolubile în apă se poate lucra cu adaos de dioxan.

2.3. Alcooli

Pentru caracterizare servesc esterii acidului 3,5-dinitro- şi 4-nitrobenzoic, a acidului 3-nitroftalic sau fenil- respectiv naftil uretanii.

2.3.1. Alcooli primari şi secundari

2.3.1.1. Obţinerea esterilor acidului nitrobenzoic

Mod de lucru, vezi D.7.1.5.1.

Limite: Fenolii, aminele primare şi secundare şi mercaptanii reacţionează similar. Obţinerea acestor esteri (vezi şi uretani) este foarte potrivită în cazul alcoolilor solubili în apă, care conţin de multe ori urme de apă. În cazul glicolilor şi a derivaţilor polihidroxilici acetaţii şi mai ales benzoaţii sînt mai potriviţi (vezi D.7.1.5.1.). Alcoolii terţiari sînt greu caracterizabili prin această metodă.

[1] vezi anexa de reactivi

2.3.1.2. Obținerea semiesterilor acidului 3-nitro-ftalic

Mod de lucru și determinarea greutății echivalente, vezi D.7.1.5.1.

Limite: Alcoolii terțiari reacționează de obicei cu formare de olefine. Întîi se formează din alcool și bromură de etilmagneziu alcoxidul corespunzător, din care apoi cu anhidridă se poate obține semiesterul corespunzător [1]). Fenolii, aminele primare și secundare reacționează formînd derivații corespunzători.

2.3.1.3. Obținerea uretanilor

Mod de lucru, vezi D.7.1.7.

Limite: Reacționează în mod analog fenolii, aminele primare și secundare, mercaptanii. Apa deranjează în sensul că se formează ureea disubstituită corespunzătoare, din care cauză această metodă se poate folosi numai pentru identificarea combinațiilor anhidre. Uretanii alcoolilor terțiari se formează greu.

2.3.2. Alcoolii terțiari

Alcoolii terțiari se transformă în halogenurile respective și se identifică acestea.

2.3.2.1. Obținerea picraților de S-alchilizotiouree

Alcoolul terțiar se amestecă cu un volum de 5—6 ori mai mare de acid clorhidric concentrat. Se separă faza organică și se identifică halogenura de alchil formată sub formă de S-alchil-tiouree (vezi D.2.5.5).
Limite: Alcoolii secundari sînt de asemenea capabili de această reacție, dacă în locul acidului clorhidric concentrat se folosește reactivul Lukas (vezi E.1.2.5.4.).

2.3.2.2. Determinarea greutății echivalente

Mod de lucru, vezi D.2.5.5.

Limite: Pentru titrarea la echivalență picratii trebuie să fie foarte puri, deoarece acidul picric liber introduce valori eronate în determinare. Rezultate mai exacte se obțin prin titrarea potențiometrică (electrod de sticlă).

2.4. Amine

Aminele primare și secundare se caracterizează prin acilare, iar aminele terțiare de obicei prin cuaternizare. Aproape toate aminele formează hidrohalogenuri, însă obținerea lor se recomandă mai ales pentru aminele terțiare.

[1]) vezi FESSLER, W. A., SHRINER, R. L., *J. Amer. Chem. Soc.*, **58**, 1384 (1936).

2.4.1. Obținerea benzamidelor

Mod de lucru, vezi D.7.1.5.1. (Modul de lucru dat acolo este valabil și pentru amine).

Limite: Aceeași reacție o dau și alcoolii, mercaptanii, fenolii. Din derivații obținuți se determină conținutul de azot.

2.4.2. Obținerea benzen- și toluensulfonamidelor și separarea Hinsberg

Mod de lucru, vezi D.8.5.

Limite: Această reacție de separare este aplicabilă numai pentru amine cu o lungime de catenă pînă la 6 atomi de carbon. Sulfonamidele obținute sînt combinații foarte stabile și se pot scinda hidrolitic foarte greu. Astfel, sulfonamidele aminelor primare trebuie să se încălzească 24—36 de ore, iar sulfonamidele aminelor secundare 10—12 ore cu acid clorhidric concentrat la reflux, pentru a reobține aminele. O metodă utilă este scindarea cu acid bromhidric 48%, respectiv acid bromhidric 30% în acid acetic glacial și fenol [1]).

Hidroliza se poate efectua cu succes și cu $ZnCl_2$/HCl în acid acetic glacial [2]).

2.4.3. Obținerea feniltioureelor

Mod de lucru, vezi D.7.1.7.

În cazul aminelor inferioare, solubile în apă, această reacție reușește și cu fenilsenevol în același mod, în apă (se lasă să stea peste noapte).

2.4.4. Obținerea iodurilor și tosilaților cuaternari de metil

Mod de lucru, vezi D.2.5.4.

Uneori se recomandă să se recristalizeze sărurile cuaternare din clorură de metilen/eter.

2.4.5. Obținerea picraților, picrolonaților și stifnaților

0,2 g amină se dizolvă în 5 ml etanol 95% și se tratează cu o soluție saturată de acid picric (acid picrolonic, acid stifnic) în etanol 95% și se fierbe. Cristalele ce se depun la răcirea lentă se filtrează și se recristalizează.

Limite: Cîteva hidrocarburi aromatice formează în aceste condiții tot picrați, care de multe ori nu se pot recristaliza (vezi 2.10.1.4). Atenție! Picrații pot exploda la încălzire. Picrați picrolonați și stifnați, vezi BEILSTEIN, vol. 6 și vol. 24.

[1]) v. SNYDER, H. R., ș.a., *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 2006, 4864 (1952).
[2]) KLAMANN, D., HOFBAUER, G., *Liebigs Ann. Chem.*, **581**, 182—197 (1952).

2.4.6. Determinarea greutății echivalente

Mod de lucru, vezi D.8.1.

Limite: Această metodă permite determinarea aminelor cu valori pK_B pînă la cca 14. Aminele din domeniul de pK_B 9—11 (de exemplu piridina și anilina) se pot titra și cu HCl 0,1*N* în soluții apoase față de metilorange.

2.5. Aminoacizi

Caracterizarea aminoacizilor se face după metodele descrise la amine și acizi carboxilici. Derivații convenabili se obțin de obicei prin reacții ale grupării amino. Aminoacizii nu au puncte de topire, ci numai puncte de descompunere, care nu sînt caracteristice.

2.5.1. Obținerea benzamidelor

1 g aminoacid se dizolvă în 25 ml apă cu un adaos de 3 g bicarbonat de sodiu și se tratează cu 1,5 ml clorură de benzoil. Se agită pînă cînd se termină reacția. Se filtrează apoi și se acidulează. Precipitatul format se spală cu puțin eter rece, pentru a se dizolva acidul benzoic existent, iar reziduul se recristalizează din apă sau etanol diluat.

2.5.2. Obținerea fenilureelor

0,5 g fenilizocianat se adaugă la o soluție de 0,2 g aminoacid în 10 ml hidroxid de sodiu 2*N*, se agită 2—3 minute și se lasă să stea 45 de minute. Difenilureea insolubilă care s-a format prin hidroliză se separă, iar apoi filtratul se acidulează cu acid clorhidric diluat.

2.5.3. Cromatografie pe hîrtie

Se lucrează cu tehnica de eluție ascendentă (vezi A.2.5.4.1).

Ca solvent se folosește fie fenol saturat cu apă sau butanol/acid acetic glacial/apă (4 : 1 : 1). Pentru developare se stropește cu indicator N—CN [1]). Astfel, pe lîngă valorile R_f se obține și o culoare caracteristică pentru aminoacid, care este importantă pentru identificare.

Cromatograma se usucă întîi 5 minute la 104—110°C și apoi se stropește cu indicator N—CN; după aceea se fac vizibile petele aminoacizilor prin încălzire la 105°C (1—2 minute).

2.6. Acizi carboxilici

2.6.1. Obținerea *p*-brom și *p*-fenilfenacilesterilor

Mod de lucru, vezi D.2.5.3.

[1] vezi anexa de reactivi

Limite: În timpul preparării esterului, mediul de reacție nu are voie să fie alcalin. Cantități mai mari de clorură de sodiu respectiv ioni de clorură deranjează, deoarece se separă clorură de *p*-brom-fenacil (*p.t.* = = 117°C). Dificilă este obținerea derivaților corespunzători din aminoacizi, precum și a unor derivați ai acizilor dicarboxilici și hidroxicarboxilici.

2.6.2. Obținerea amidelor

1 g acid carboxilic se fierbe la reflux (tub de clorură de calciu) cu 5 ml clorură de tionil și 1 picătură de dimetilformamidă timp de 15—30 de minute. Amestecul de reacție răcit se toarnă în 15 ml amoniac concentrat rece, apoi se filtrează precipitatul și se recristalizează din apă sau alcool diluat.

Limite: Acidul formic nu poate fi caracterizat în acest mod (de ce?); în cazul clorurilor acide cu puncte de fierbere joase (mai ales la clorura de acetil și oxalil), volatilitatea este foarte mare. În acest caz se recomandă efectuarea reacției printr-o ședere de cîteva ore la temperatura camerei. Amidele care sînt ușor solubile în apă, se pot izola greu în acest fel. În toate aceste cazuri se recomandă transformarea acidului carboxilic în metilester prin intermediul diazometanului (vezi D.8.4.2) și aminoliză ulterioară cu amoniac concentrat.

2.6.3. Obținerea *N*-benzilamidelor acizilor carboxilici

Mod de lucru, vezi D.7.1.5.2. Obținerea clorurilor de acizi, vezi E.2.6.2. și D.7.1.5.4.

În loc să se elimine excesul de clorură de tionil prin distilare, acesta se poate distruge și prin adăugare în picături de acid formic anhidru și apoi să se prelucreze mai departe clorura acidă.

Limite: vezi, E.2.6.2.

În locul clorurilor acide se pot folosi și anhidridele corespunzătoare care dealtfel se și pot identifica pe această cale.

2.6.4. Obținerea anilidelor acizilor carboxilici

Mod de lucru, vezi D.7.1.5.2.

2.6.5. Determinarea greutății echivalente

Se cîntărește exact o probă din acidul purificat (cca. 0,2 g) și se dizolvă în 50—100 ml apă sau alcool apos. Se titrează cu NaOH 0,1N față de fenolftaleină.

$$\text{Echivalent de neutralizare} = \frac{\text{proba} \cdot 1000}{\text{ml NaOH} \cdot \text{normalitate}}$$

Limite: Bioxidul de carbon deranjează și acesta trebuie eliminat prin fierbere înainte de sfîrșitul titrării. În cazul substanțelor care se decarboxilează ușor trebuie lucrat numai la temperatura camerei. În cazul cînd acidul este greu solubil în apă, se încearcă să se lucreze în alcool apos. În acest caz se recomandă ca indicator albastrul de bromtimol.

2.7. Amidele și nitrilii

Saponificarea nitrililor și amidelor conduce la acizii carboxilici corespunzători sau la amide. Prin reducere se obțin amine.

2.7.1. Obținerea acizilor carboxilici

Mod de lucru (alcalin), vezi D.7.1.6.

În caz că nu se precipită acidul carboxilic prin acidulare, se recomandă ca din soluția alcalină de la D.2.5.3. să se obțină esterul *p*-bromfenacilic.

Limite: În mediu alcalin, amidele se pot, de regulă, saponifica în timp ce nitrilii reacționează foarte lent. Prin hidroliză acidă (acid clorhidric 20%; 2 ore) reacția decurge mai favorabli în cazul acestora din urmă.

2.7.2. Obținerea aminelor (reducere Bouveault-Blanc)

1 g nitril se reduce în 20 ml alcool absolut prin adăugare în porțiuni mici la 1,5 g sodiu. După răcire se adaugă atent 10 ml acid clorhidric concentrat și se distilă alcoolul. Reziduul se alcalinizează cu 10 ml hidroxid de sodiu 50%, iar amina formată se antrenează cu vapori de apă. Cel mai bine se identifică amina în soluție apoasă cu clorură de benzoil (vezi E.2.4.1).

Limite: Amidele nu se reduc. Aminele formate se pot transforma în feniltiouree și direct din soluția alcoolică (vezi E.2.4.3).

2.8. Esteri ai acizilor carboxilici

Pentru identificare se saponifică de obicei esterul și se identifică individual produșii de scindare. În multe cazuri se obține prin aminoliză sau transesterificare, derivații corespunzători.

2.8.1. Obținerea acizilor carboxilici și a alcoolilor

Se fierb 2 g de ester cu 20 ml hidroxid de sodiu 1*N* la reflux pînă la dizolvare. O parte din acest amestec de reacție se folosește pentru identificarea acidului carboxilic (vezi E.2.6), iar cealaltă parte se saturează cu carbonat de potasiu, iar alcoolul separat prin salifiere se identifică după E.2.3.

Limite: În cazul esterilor insolubili în apă rămîne întotdeauna o fază uleioasă! În cazul acizilor carboxilici cu catenă lungă se formează săpunuri. Esterii care nu se pot saponifica sub acţiunea hidroxizilor apoşi, se hidrolizează cu hidroxid de potasiu alcoolic 10% şi se renunţă de obicei la identificarea alcoolului.

Echivalent de saponificare, vezi D.7.1.5.3.

Limite: Esterii de fenoli polivalenţi sînt mai greu de determinat, deoarece în timpul saponificării are loc oxidarea fenolului (colorare şi consum de hidroxid!). Esterii cu împiedicare sterică puternică nu se pot saponifica alcalin.

2.8.2. Obţinerea esterilor acidului 3,5-dinitrobenzoic

Mod de lucru, vezi D.7.1.5.4.

Limite: Această metodă este utilă pentru un număr mare de esteri simpli. Ea eşuează însă în cazul esterilor al căror alcool reacţionează cu acidul sulfuric concentrat (de exemplu alcooli terţiari sau alcooli nesaturaţi care se rezinifică uşor). Esterii superiori reacţionează foarte lent sau deloc.

2.8.3. Obţinerea amidelor

Mod de lucru, vezi D.7.1.5.2.

Limite: Această reacţie reuşeşte numai în cazul esterilor metilic sau în cel mai bun caz etilic (constituie excepţie aşa-numiţii esteri activaţi, vezi pag. 515). Esterii alcoolilor superiori trebuie metanolizaţi în prealabil.

0,6—1 g ester se încălzeşte la reflux, timp de 30 de minute, în 10 ml metanol absolut, în care s-au dizolvat în prealabil 0,1 g sodiu. Apoi se evaporă metanolul în exces, iar reziduul se supune direct aminolizei.

2.9. Derivaţi halogenaţi

Cunoaştem din E.1.2.10 cu ce clasă de substanţe halogenate avem de a face.

Di- şi trihalogenurile geminale (cu excepţia derivaţilor metanului) se hidrolizează(vezi D.2.5.1), iar aldehidele respectiv acizii carboxilici se identifică în mod obişnuit. Fluorurile şi clorurile aromatice se pot transforma în derivaţi prin nitrare respectiv sulfoclorurare (vezi E.2.10).

2.9.1. Obţinerea anilidelor de acizi

(vezi şi D.7.3.6.).

Se tratează 0,4 g span de magneziu care a fost activat cu iod, cu 1,2 g derivat halogenat în 5 ml eter absolut. După terminarea reacției se decantează soluția eterică. Se adaugă apoi 3—4 g zăpadă carbonică sau 4,5 ml dintr-o soluție eterică de izocianat de fenil 10% (→anilidă). După 10 minute se adaugă 20 g gheață mărunțită și 1 ml acid clorhidric concentrat, se agită, se separă faza eterică, care apoi se usucă și se evaporă eterul.

Aproape toate halogenurile alifatice precum și bromurile și iodurile aromatice (vezi D.7.3.6) dau această reacție. Prin reacția derivaților Grignard cu dimetilformamidă se pot obține din derivații halogenați și aldehide, care sînt ușor identificabile sub formă de 2,4-dinitrofenilhidrazone [1])

2.9.2. Obținerea picraților de S-alchilizotiouree

Mod de lucru și determinarea greutății echivalente, vezi D.2.5.5.

Limite: Această metodă se pretează numai pentru halogenuri alifatice.

2.10. Hidrocarburi

2.10.1. Hidrocarburi aromatice

Identificarea hidrocarburilor aromatice se face prin substituție la nucleu sau prin oxidarea catenelor laterale existente. Cîteodată este posibilă și obținerea picraților.

2.10.1.1. Obținerea sulfonamidelor

Mod de lucru, vezi D.5.1.4 și D.8.5.

Observații, vezi și la E.2.14.2.

Limite: Rezultate bune se obțin cu majoritatea halogenurilor de aril simple și cu alchilbenzeni. Derivații halogenați ai toluenului trebuie încălziți 10 minute la 50°C în timpul sulfoclorurării. Polihalogenobenzenii necesită condiții mai drastice (100°C, o oră, fără solvent). Reacția este aplicabilă și în cazul aril eterilor.

2.10.1.2. Obținerea acizilor *o*-aroilbenzoici

Mod de lucru, vezi D.5.1.7.1.

Halogenurile de aril se pot caracteriza în acest mod. În caz că acidul aroilbenzoic nu se cristalizează imediat, se lasă să stea peste noapte.

[1]) SHAREFKIN, J. G., FORSCHIRM, A., *Analyt. Chem.*, 35, 1616—1620 (1963).

Determinarea greutății echivalente a acidului aroilbenzoic are loc conform E.2.6.5. Masa moleculară a hidrocarburii aromatice necunoscute se calculează din relația:

masa moleculară (aromat) = greutate echivalentă (acid aroilbenzoic) — 148,1

2.10.1.3. Obținerea nitroderivaților

Mod de lucru, vezi E.1.2.2.

Nitroderivații obținuți se identifică conform E.2.11.

2.10.1.4. Obținerea aducților cu acidul picric

Cantități egale de acid picric și substanță se încălzesc pe baia de apă pînă la topire. După răcire se pulverizează topitura și se recristalizează. Dacă aductul se descompune la recristalizare, se spală numai o dată sau de două ori cu eter și se usucă.

În mod analog se pot prepara stifnații și picrolonații.

2.10.1.5. Oxidarea cu permanganat de potasiu sau acid cromic

Mod de lucru, vezi D.6.2.1.

Limite: vezi și D.6.2.1. *o*-Dialchilbenzenii sînt oxidabili numai în mediu alcalin, cu acid cromic în acid acetic glacial se descompun. Unele hidrocarburi aromatice polinucleare se transformă prin oxidare cu acid cromic în chinone (antracen, fenantren).

2.10.2. Hidrocarburi alifatice saturate (parafine și cicloparafine)

Hidrocarburile saturate se recunosc prin inerția lor chimică respectiv reactivitatea lor redusă față de reactivii uzuali. În cazurile simple identificarea lor se poate face prin determinarea constantelor fizice (punct de topire, punct de fierbere, indice de refracție, densitate, refracție molară).

2.10.3. Hidrocarburi alifatice nesaturate

Este imposibil de a indica un mod de lucru general pentru caracterizarea olefinelor. În multe cazuri identificarea reușește prin intermediul aducților cu brom (vezi D.4.1.5), prin oxidarea la legătura dublă cu permanganat de potasiu (vezi D.6.5.1), ozonizarea și transformarea în aldehide (vezi D.4.1.8), precum și epoxidarea și transpoziția la cetone respectiv aldehide (vezi D.4.1.6). Ozonizarea și hidrogenarea (vezi D.4.5) pot servi la determinarea cantitativă a olefinelor.

2.10.3.1. Transformarea în derivați carbonilici (caracterizarea acestora sub formă de 2,4-dinitrofenilhidrazone)

Mod de lucru general, vezi D.9.1.1.1.

Prepararea epoxizilor se poate realiza și cu acid peracetic 40% comercial [1]).

Limite: Acizii carboxilici α, β-nesaturați nu reacționează. Din olefine cu legătura dublă aflată la mijloc se pot forma cetone izomere.

2.10.3.2. Hidratarea derivaților acetilenici

Mod de lucru, vezi D.4.1.4.

Cetonele formate se identifică sub formă de 2,4-dinitrofenilhidrazone [2]).

2.11. Nitro- și nitrozoderivați

Nitro-și nitrozoderivații se reduc în soluție acidă la aminele corespunzătoare și ulterior se identifică conform cu E.2.4.

2.11.1. Obținerea aminelor cu staniu/acid clorhidric

Mod de lucru, vezi D.8.1.

2.11.2. Obținerea aminelor cu hidrat de hidrazină/nichel Raney

Mod de lucru, vezi D.8.1.

Limite: În urma reducerii cu staniu și acid clorhidric prin alcalinizare se precipită de multe ori acid stanic, care leagă amina formată prin adsorbție. În acest caz se încearcă să se antreneze amina cu vapori de apă. De asemenea și azoxi-, azo- și hidrazoderivații dau aminele corespunzătoare.

2.12. Mercaptani și tiofenoli

Transformarea mercaptanilor și tiofenolilor în derivații lor are loc analog ca la homologii oxigenați.

2.12.1. Obținerea 3,5-dinitrotiobenzoaților

Mod de lucru, vezi D.7.1.5.1.

---

[1] SHAREFKIN, J. G., SCHWERZ, H. E., *Analyt. Chemistry*, **33**, 635 (1961); vezi și D.4.1.6.

[2]) vezi SHAREFKIN, J. G., BOGHOSIAN, N. M., *Anaylt. Chem.*, **33**, 640 (1961).

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

2.12.2. Obținerea 2,4-dinitrofeniltioeterilor și oxidarea acestora la sulfone

Mod de lucru, vezi D.5.2.1.

Oxidarea la sulfone

1 g tioeter se dizolvă în cantitatea exact necesară de acid acetic glacial, se tratează în picături cu 4 ml apă oxigenată 30% și apoi se încălzește 30 de minute pe baia de apă cu refrigerent de reflux. Se lasă să stea peste noapte, se tratează cu 20 ml apă rece, se filtrează și se recristalizează din benzen sau heptan.

2.12.3. Determinarea greutății echivalente[1]

Se cîntărește exact cca 0,2 g din tiolul corespunzător, se dizolvă în 50—100 ml etanol apos 20% și se titrează cu o soluție 0,1 *N* de iod și iodură de potasiu, față de amidon (probă martor).

$$\text{Greutate echivalentă} = \frac{\text{proba în grame} \cdot 1000}{\text{ml soluție de iod} \cdot \text{normalitate}}$$

Limite: Xantogenații de potasiu sau de sodiu reacționează similar.

2.13. Fenoli

Analog cu alcoolii, fenolii se pot caracteriza foarte bine prin reacția cu halogenuri de acid și izocianați. Mulți fenoli formează tribromderivați cristalini.

2.13.1. Obținerea benzoaților

Mod de lucru, vezi D.7.1.5.1.

Limite: Alcoolii, mercaptanii și aminele reacționează similar.

2.13.3. Obținerea uretanilor

Mod de lucru, vezi D.7.1.7.

Limite: vezi și E.2.3.1.3. α-Naftiluretanii se formează cu ușurință mai mare decît feniluretanii. Reacția se catalizează prin cîteva picături de piridină uscată.

2.13.2. Obținerea bromfenolilor

Mod de lucru, vezi D.5.1.5.

[1]) Pentru determinarea complexometrică a mercaptanilor, vezi OELSNER, W., HEUBNER, G., *Chem. Techn.*, 16, 432 (1964).

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

2.13.4. Obținerea acizilor ariloxiacetici

1 g fenol se dizolvă în 4 ml hidroxid de sodiu 10*N* și se tratează cu 1,25 g acid monocloracetic și 1—2 ml apă, pentru a prepara o soluție omogenă. Se încălzește timp de o oră pe baie de apă, apoi se răcește soluția, se diluează cu 10—15 ml apă și se acidulează cu acid clorhidric față de roșu de Congo. Se extrage cu 50 ml eter, iar eterul se spală cu 10 ml apă și apoi cu 25 ml soluție de carbonat de sodiu 5%. Soluția de carbonat se acidulează cu acid clorhidric diluat (atenție, spumegare !), precipitatul format se filtrează și se recristalizează din apă.

Limite : Prezența substituenților electrofili la nucleu deranjează reacția.

2.14. Acizii sulfonici

Caracterizarea acidului sulfonic corespunde metodelor pentru identificarea acizilor carboxilici.

2.14.1. Obținerea sulfonaților de *S*-benzilizotiouree

0,2 g acid sulfonic se dizolvă în 2 ml hidroxid de sodiu 1*N*. Se adaugă 2 picături de roșu de metil și apoi se adaugă în picături hidroxid de sodiu 1*N* pînă la virajul indicatorului. Se fierbe apoi pe baia de apă și se adaugă o soluție fierbinte de 0,5 g clorură de S-benziltiouree în 5 ml apă. Amestecul se răcește cu apă cu gheață, cînd apare sarea cristalină dorită (la nevoie se freacă cu o baghetă). Substanțele cu grupări hidrofile se salifiază cu clorură de sodiu. Se recristalizează din apă sau alcool diluat.

2.14.2. Obținerea sulfonamidelor[1])

Mod de lucru pentru obținerea sulfoclorurii, vezi D.5.1.4. Obținerea amidelor, vezi mod de lucru D.8.5.

Pentru obținerea anilidelor se tratează sulfoclorura cu anilină în exces, astfel încît să fie legat acidul clorhidric pus în libertate. Produsul final se precipită cu acid clorhidric diluat și se recristalizează.

2.14.3. Determinarea greutății echivalente

Determinarea greutății echivalente se face ca și în cazul acizilor carboxilici prin titrarea directă a acidului cu hidroxid de sodiu 0,1 *N* față de fenolftaleină.

Limite : La calcul trebuie ținut seama de conținutul de apă de cristalizare a majorității acizilor sulfonici ! Fiind higroscopice, aceștia se pot manipula greu.

[1]) Scindarea sulfonamidelor, vezi E.2.4.2.

3. Separare de amestecuri

Chimistul este confruntat foarte frecvent cu problema separării amestecurilor de substanţe. Prin capacitatea multiplă de reactivitate a combinaţiilor organice, problematica separării e mult mai complexă în raport cu analiza combinaţiilor anorganice. Din acest motiv nu este posibilă stabilirea unui procedeu general valabil de separare, în ciuda numeroaselor încercări (vezi indicaţiile de literatură).

Amestecurile formate din mai multe substanţe se pot separa în majoritatea cazurilor prin procedee fizice simple (distilare fracţionată, antrenare cu vapori de apă, sublimare, cromatografie etc.).

O altă cale de separare, de asemenea simplă, oferă solubilitatea diferenţiată a substanţelor organice în solvenţi polari şi nepolari respectiv în acizii şi baze (vezi şi E.1.1.5).

În general, prin aceste metode se pot separa amestecuri complexe, astfel încît pînă la urmă trebuie identificate în cel mai rău caz doar două sau trei substanţe împreună.

Pentru rezolvarea acestor probleme sînt foarte utile metodele microanalitice ale cromatografiei pe hîrtie, în strat subţire (vezi A.2.6.3), gaz-lichid (vezi A.2.5.4.3) şi lichid la înaltă presiune. (În domeniul analizei substanţelor naturale se foloseşte cu succes repartiţia Craig.)

După separarea cromatografică se caracterizează şi se identifică componentele amestecului cu metode spectroscopice (de exemplu prin spectroscopie IR şi spectrometrie de masă).

Identificarea substanţelor individuale se poate face şi direct în amestec prin transformarea lor în derivaţi, care sînt uşor izolabili.

Bineînţeles, că pentru separarea cu ajutorul derivaţilor nu se poate da o reţetă general valabilă. Pentru fiecare caz particular analistul alege metoda adecvată de separare pe baza probelor preliminare şi a grupărilor funcţionale identificate.

În cele ce urmează se dau cîteva exemple la care separarea se poate realiza numai cu ajutorul unor reacţii chimice.

4. Exerciţii

Probleme pentru identificarea şi separarea combinaţiilor organice

1. Ce trebuie să respectaţi la caracterizarea de:
1.1. Aminoaldehide, aminocetone
1.2. Acizi aminocarboxilici
1.3. Acizi hidroxicarboxilici (hidroxiacizi)
1.4. Monoesteri ai acizilor dicarboxilici
1.5. β-Cetoesteri
2. Descrieţi separarea şi metodele de identificare pentru următoarele amestecuri de substanţe:

2.1. *n*-Butanol (*p.f.* = 116°C) și acid acetic (*p.f.* = 118°C)
2.2. Etanol (*p.f.* 78) și metiletilcetonă (*p.f.* 80).
2.3. *n*-Amilamină (*p.f.* 104) și piridină (*p.f.* 116).
2.4. Anilină (*p.f.* 183) și benzilamină (*p.f.* 184).
2.5. Etanol (*p.f.* 78), iodură de etil (*p.f.* 72) și acetat de etil (*p.f.* 77).
2.6. Propionaldehidă (*p.f.* 50) și dimetilacetatul formaldehidei (*p.f.* 45)
2.7. Clorură de benzoil (*p.f.* 197) și clorură de benzil (*p.f.* 205)
2.8. Ftalimidă, antracen și acid salicilic
2.9. Monometileterul hidrochinonei și dimetileterul hidrochinonei
2.10. Stiren (*p.f.* 146) și *m*-xilen (*p.f.* 140)
2.11. Nitrometan (*p.f.* 101) și *n*-propileter (*p.f.* 98)
2.12. Naftol și nerolină
2.13. *terț*-Butanol (*p.f.* 83) și etanol (*p.f.* 78).
2.14. Fenol, acid benzoic și fenetol
2.15. Benzensulfoclorură și acid benzensulfonic
2.16. *n*-Butilmercaptan (*p.f.* 98) și *n*-propanol (*p.f.* 98)
2.17. Salicilat de metil (*p.f.* 222) și benzoat de etil (*p.f.* 213)
2.18. Benzaldehidă (*p.f.* 178), alcool benzilic (*p.f.* 205) și acid benzoic
2.19. *n*-Propileter (*p.f.* 98) și benzen (*p.f.* 80)
2.20. DL-Fenilalanină, DL-arginină și acid β-L-asparagic
2.21. Glucoză, fructoză și galactoză

5. Indicații bibliografice

Vogel, A. I., „Practical Organic Chemistry", Longman Group, London 1966 (cu tabele de puncte de topire).

Shriner, R. L., Fuson, R. C., Curtin, D. Y., „The Systematic Identification of Organic Compounds", John Wiley & Sons, New York ; Chapman & Hall, London 1964 (cu tabele de puncte de topire).

Wild, F., „Characterization of Organic Compounds", University Press Cambridge 1960 (cu tabele de puncte de topire).

Staudinger, H., Kern, W., Kammerer, H., „Anleitung zur organischen qualitativen Analyse", Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York, 1968.

Roth, H. ș.a., în HOUBEN-WEYL, vol. II (1953).

Bauer, K. H., Moll, H., „Die organische Analyse", Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K. G., Leipzig 1967.

Feigl, F., „Spot Tests in Organic Analysis", Elsevier Publishing Comp., Amsterdam/London/New York și Princeton 1966.

Veibel, R., „Quantitative Bestimmung organischer funktioneller Gruppen. Methoden der Analyse in der Chemie", vol. 4, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt/M. 1966.

Utermark, W., Schicke, W., „Schmelzpunkttabellen organischer Verbindungen", Akademie-Verlag, Berlin 1963.

Frankel, M. ș.a., „Tables for Identification of Organic Compounds", The Chemical Rubber Comp., Cleveland/Ohio 1964.

BCU IAȘI - CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

6. Tabele pentru caracterizarea combinațiilor organice

(puncte de topire și de fierbere în °C).

Tabelul E.2:

Aldehide

Aldehidă	*p.f.*	*p.t.*	*p*-Nitro-fenil-hidrazonă	2,4-Dinitro-fenil-hidrazonă	Semicarbazonă	Fenilhidrazonă
Formică	—19		181	166	169[1])	145
Acetică	20		128	164	163	99[2])
Propionică	48		124	155	98	lichid
Glioxal	50		311di	327di	230	180
Acroleină	53		151	165	171	51[3])
Izobutirică	64		131	182	125	lichid
n-Butirică	75		91	122	106[4])	lichid
Cloral	98		131	131	90	
n-Valerianică	102		74	98	oximă 52	
Crotonică	102		184	195	15(desc.)	56
n-Capronică	128			104	98	
Oenantică	152		73	108	73	lichid
Furfurol	162		127	202	214	96
Hexahidrobenzoică	162			172	173	
Succinică	170		178 di	143di	188	124di
Caprilică	170		80	106	101	
Benzoică	179		191	237	222	158
5-Metil-furfurol	187		130	210	210	147
Fenilacetică	194		151	125	158	60
Salicilică	195		225	258	234	142
Tiofen-2-	198		95	242	216(desc.)	139
m-Toluică	198		157	207	233	90
Acetaldol	60/10[5])		116	95	194	
o-Toluică	200		222	194	217	106
p-Toluică	204		200	234	234	121
o-Clor-benzoică	212	12	249	213	225	86
Anisică	247		161	253(desc.)	216(desc.)	120
Cinamică	129/20[5])		195	142	215	168
α-Naftilică	292		237	254	228	82

[1]) anhidră *p.t.* = 112°C;

[2]) alte modificații *p.t.* = 59°C;

[3]) cu fenilhidrazină în eter se formează fenilpirazolină;

[4]) se cunosc și alte modificații;

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabelul E.2 (continuare)

Aldehidă	*p.f.*	*p.t.*	*p*-Nitrofenil-hidrazonă	2,4-Dinitrofenil hidrazonă	Semicarbazonă	Fenilhidrazonă
5-Hidroximetil-furfurol	120/0,5[5])	34	185	184	196	138
o-Metoxi-benzoică	246	39	209	253	219	94
o-Nitro-benzoică		44	250	250(desc.)	256(desc.)	152
3,4-dimetoxi-benzoică	280	45		263	183	121
p-Clor-benzoică	215	48	224	264	227	127
Ftalică	84/0,8[5])	56	244(desc.)	128	240di	191di
m-Nitro-benzoică		57	250	293(desc.)	246	120
β-Naftoică	150/15[5])	60	230	270	245	215
p-Dimetilamino-benzoică		74	186(desc.)	325	224(desc.)	148
Vanilină	284	82	225	270	229	104
Antracenică-9-		105		265	291	207
p-Nitro-benzoică		107	246	320	220	159
Tereftalică	245	116	281di (desc.)		410[6])	154 mono 278di

[5]) presiunea în torr;
[6]) oximă 200°C

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabelul E.3

Alcooli

Alcool	*p.t.*	*p.f.*	*p*-Nitro-benzoat	3,4-Dinitro-benzoat	Semiester al acidului 3-nitroftalit	Fenil-uretan	α-Naftil-uretan
Metilic		65	57	108	153	47	124
Etilic		78	96	93	157	52	80
Izopropilic		82	108	122	153	90	105
terţ-Butilic	25	82	116	142		136	
Propilic		97	35	40	142	52	80
Alilic		97	30	50	124	70	
sec-Butilic		99	25	76	131	64	
Izobutilic		108	69	86	179	86	
terţ-Amilic		116	85	118		44	
Pentanol-(3)		116	17	101	121	49	72
n-Butilic		118	36	63	147	63	72
sec-Amilic		120	17	61	103		75
Etilenglicol-monometileter		124	61		129		113
1-Clor-propanol-(2)		127					
Etilenclorhidrină		129	56			51	101
Izoamilic		132	21	62	166	55	67
Etilenglicol-monometileter		135			118[1])		67
n-Amilic		138	11	46	136	46	68
Hexanol-(2)		140		38			61
Ciclopentanol		141	62			132	
2-Brometilic		150	53		172	76	87
Tricloretilic	17	161	71	143		87	120
n-Hexilic		158	7	60	124	42	59
Heptanol-(2)		160	lichid			81	54
Ciclohexilic		161	52	113	160	82	129
Furfurilic		171		81		46	130
4-Metil-ciclohexanol (*trans*)		171	65	142	183	124	160
4-Metil-ciclohexanol (*cis*)		171	96	107		104	107
3-Metilciclohexanol (*cis*)			48	99		88	129
3-Metil-ciclohexanol (*trans*)		168	63	111			118
Pinacol	43[2])	172				215	
1,3-Diclopropanol-(2)		176	58	129		73	
n-Heptilic		177	10	47	127	60	59
Octanol-(2)		180	28	32		114	63
2-Etil-hexanol		183					59
Propilenglicol		188	127di			150di	
n-Octilic		195	17	61	128	74	66
Etilenglicol		198	145di	169di		160di	176di
Benzilic		205	84			77	134
Butandiol-(1,3)		208	102		176[3])	123di	153di
n-Nonilic		213	19	51	125	60	65
Propandiol-(1,3)		214	119	178			
β-Fenil-etanol		219	62		123	81	121
Butandiol-(1,4)	20	229	175			183	

[1]) anhidru, hidrat *p.t.* = 94°C
[2]) anhidru, hidrat *p.t.* = 30°C
[3]) Ester 1-benzilic al acidului 3-nitroftalic în amestec cu esterul 2-benzilic al acidului 3-nitro-ftalic, *p.t.* = 151°C

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabelul E.3 (continuare)

Alcool	*p.t.*	*p.f.*	*p*-Nitro-benzoat	3,5-Dinitro-benzoat	Semiesterul acidului 3-nitroftalic	Fenil-uretan	α-Naftil-uretan
n-Decilic	7	229	30	57	123	61	73
Geraniol		230	35	63		81di	
Dietilenglicol		245		151di		117di	142di
Glicerină	18	290	188tri	192tri		182	192
Lauric	24	264	29		123	78	80
Cinamic-(trans)	34	257	78	122		91	114
L-Mentol	43	216	62	153	162	112	126
Difenilcarbinol	69	298	132			140	136
Sorbitol	92		216[4])				
Benzoină	138		123			163	140
Colesterol			145[5])			168	160
Trifenilcarbinol	164	380					
Manitol	168		150[4])			303	
D-Borneol	205			154		139	127
Pentaeritrită	260		100[6])				

[4]) Hexabenzoat
[5]) Benzoat
[6]) Tetrabenzoat

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabelul E.4

Amine (primare și secundare)

Amină	*p.f.*	*p.t.*	Benz-amidă	Benzen-sulf-amidă	*p*-Toluen-sulfamidă	Picrat	Feniltio-uree
Metil-	−6		82	30	78	211	113
Dimetil-	7		43	52	80	161	133
Etil-	16		71	58	63	170	101
Izopropil	33			26	50	150	102
terț-Butil-	46		134			198	120
n-Propil-	49		82	36	52	138	64
Dietil	56		lichid	42	60	74	34
Alil-	56			39	64	140	99
sec-Butil-	63		92	70	61	130	101
Izobutil-	68		57	53	78	151	82
n-Butil-	78		41	lichid	48	145	65
Diizopropil	84					147	
Pirolidină	89				123	112 galben 164 roșu	
Izoamil-	96				lichid	137	103
n-Amil-	104		lichid	lichid	lichid	138	69
Piperidină	106		48	94	96	152	101
Di-*n*-propil	109		lichid	51		97	69
Etilendi-	117		249	168	360	233 di	187di
1,2-Propandi-	119		192		103	237 di	
Morfolină	130		75	118	147	146	136
n-Hexil-	130		40	17	62	126	110
Ciclohexil-	134		149	89		154	150
Diizobutil-	139			56	110	121	113
Di-*n*-butil-	159			lichid	lichid	64	86
1,5-Pentandi-	180		135	119		237 di	148
Benzil-	184		105	88	14	194	156
Anilină	184		160	112	103	175 (desc.)	154
α-Feniletil-	187		120				
Diizoamil-	187					94	72
N-Metil-anilină	196		63	79	94	145	87
β-Feniletil-	198		116	69		169	135
o-Toluidină	200		146	123	108	213	138
m-Toluidină	203		125	97	114	200	109
Di-*n*-amil	203						72
N-Etil-anilină	205		60		87	138	89
o-Clor-anilină	209		99	130	102	134	156
2,5-Dimetil-anilină	215	16	140	138	233	171	148
2,4-Dimetil-anilină	217		192	130	181	209	152
o-Anisidină	225	5	66	89	127	200	136
o-Fenitidină	229		104	102	164		145
m-Clor-anilină	230		120	120	135	177	124
Fenilhidrazină	243	19	168	154	154(desc)		172
m-Fenitidină	248		103		157	158	138
p-Fenitidină	248	2	174	143	106	69	148
m-Anisidină	251				68	169	
m-Brom-anilină	251	18	120			180	143
Dibenzil-	300		112	68	81		145
1,3-Butandi-	159	27	177			251 (desc.)	
o-Brom-anilină	229	32	116		90	129	146

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabelul E.4 (continuare)

Amină	*p.f.*	*p.t.*	Benzamidă	Benzensulfamidă	*p*-Toluensulfamidă	Picrat	Feniltiouree
p-Toluidină	200	45	158	120	119	182	141
α-Naftil	300	49	160	167	157	163[1])	165
Indol	254	52	68			187	
Difenil-	302	54	180	124	142	182	152
2-Amino-piridină		56	165				
p-Anisidină	240	58	158	95	114	164	146
2,4-Diclor-anilină	245	63	117	128		106	
m-Fenilendi-	284	63	240di 125mono	194	172	184	160di
p-Brom-anilină		66	204	134	101	180	161
o-Nitranilină		71	94	102	113	73	188
p-Clor-anilină	232	72	192	122	94[2])		158(desc.)
Semicarbazidă		96	225				200
2,4-Diamino-toluen	292	99	242	191	192		
o-Fenilendi-	256	102	301di	185	260di	208(desc.)	290(desc.) di
Piperazină	140	104	196	282	173	280	
β-Naftil	306	112	162	120	133	195	129
m-Nitranilină		114	155	136	138	143	166
m-Amino-fenol		122	174		157		156
Benzidină		128	352di 204mono	232di	243di		304di
p-Fenilendi-	267	147	300di 128mono	247di	266di	210 (desc.)	230 (desc.)
p-Nitranilină		147	199	139	191	100	145
o-Aminofenol		175	182di	141	146		146
p-Aminofenol		185 (desc.)	234di	125	143		164
Acid *p*-amino-benzoic		187	278	212			

[1]) după sublimare 185°C (desc.)

[2]) dimorf. Altă formă cristalină *p.t.* = 119°C.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabelul E.5

Amine (terțiare)

Amină	*p.f.*	*p.t.*	Picrat	Metil-iodură	Metil-tosilat
Trimetil-	4		223	355	
Trietil-	89		173	230	
Piridină	116		167	117	139
α-Picolină	129		170	230	150
2,6-Lutidină	144		168	233	
β-Picolină	144		150		
γ-Picolină	145		167		
2,5,6-Colidină	171		155		
N,*N*-Dimetilanilină	194	2	163	231	161
N,N-Dimetil-*p*-toluidină	209		130	205	85
N,*N*-Dietilanilină	217		142	102	
Chinolină	237		203	72[1]) 133[2])	126
Izochinolină	243		222	159	163
Chinaldină	247		195	195	134
Pirimidină	124	21	156		
8-Hidroxi-chinolină	267	76[3])	204	143	
Tribenzil-	380	95	190	184	
Acridină	345	110	208	224	
Urotropină		280(subl.)	179	180	205

[1]) Hidrat
[2]) anhidru
[3]) în amestec cu alte trei modificați

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabelul E.6

Aminoacizi

Aminoacid	Temperatura de descompunere	Benzamidă	Fenilureee	Valori R_f		Culoarea cu indicatorul N—CN
				Fenol/H_2O	Acid acetic glacial/H_2O Butanol	
Acid antranilic	145...147	182	181	0,85		
Acid *m*-amino-benzoic	174	248	270	9,86		
Acid *p*-amino-benzoic	186	278	300	0,81		
β-Alanină	200	120	168	0,66	0,37	
DL-Prolină	203		170	0,87	0,43	
Acid DL-glutamic	199	156		0,31	0,30	
Acid β-L-asparagic	227	189	164	0,40	0,19	auriu
Treonină	227	145	178	0,50	0,35	verzui-brun, la ședere devine purpuriu-brun
L-Serină	228			0,36	0,27	verzui-brun, la ședere se formează un inel roșu
Glicină	232	187	197	0,40	0,26	orange-brun cu inel lat orange
DL-Arginină	238	230[1])		0,87	0,20	
L-Cistină	260	181di	160		0,1	gri
DL-Fenilalanină	264	188	182	0,85	0,68	verzui-galben
DL-Metionină	281	145		0,82	0,55	gri-purpuriu cu inel galben
DL-Triptofan	275	188		0,76	0,50	brun cu inel albastru lat (inelul dispare repede)
DL-Izoleucină	292	118	120	0,82	0,72	albastru-deschis
α-Alanină	295	166		0,55	0,38	purpuriu închis
DL-Norleucină	297			0,88	0,74	
DL-Valină	298	132	164	0,78	0,60	purpuriu
Acid DL-α-amino-butiric	307	147	170	0,69	0,45	
DL-Tirosină	340	197	104	0,59	0,45	brun deschis
Leucină	322	118	115	0,84	0,73	purpuriu deschis cu inel galben
DL-Lisină		249 mono	196	0,81	0,14	brun roșcat, inel roz la ședere
L-Cisteină				0,57		gri

[1]) di, anhidru

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabelul E.7

Acizi carboxilici

Acid	*p.f.*	*p.t.*	Amidă	Anilidă	Ester *p*-brom-fenacil	Ester *p*-fenil fenacil	*N*-Benzil-amidă
Formic	101	8	3	48	140	74	60
Acetic	118	17	83	100	86	111	61
Acrilic	141	13	85	106		165	70
Propionic	141		79	103	63	101	52
Izobutiric	155		129	104	55		87
n-Butiric	163		115	93	63	97	37
Piruvic	165	14	127	104			
Izovalerianic	176		136	111	68	76	53
n-Valerianic	186		106	63	75	69	42
Dicloracetic	193	13	99	94	72		
n-Capronic	205		101	95	72	71	
Lactic	119/12[6])	53	79		113	145	
Oleic	223/10[6])	14	76	45		183	226
Caprinic	269	31	100	69	67		
Levulic	246	37	108	63	84		
Lauric	298	45	103	77	59	86	89
Bromacetic	208	50	90	162			89[1])
Miristic	193/10[5])	54	105	84	81	90	89
Tricloracetic	197	57	142	94			93
Cloracetic	187	63	116	134	104	116	94
Palmitic	222/16[6])	63	141	91	81		95
Stearic		70	109	95	78	91	98
Crotonic	189	71	161	118	95		113
Fenilacetic	227	78	161	118	89		122
Glicolic		79	120	96	138		103
Glutaric		99	94	128mono 223di	137	152	170
Malic		100	149di	197di	179di		
Citric		100	138	164	150tri		170
Oxalic ($+2H_2O$)		100	219mono	252di 149mono	244(desc.)	166(desc.)	128mono 223di
Tiglic	199	65					
o-Metoxibenzoic	200	101	128	62	113	131	132
Fenoxiacetic	285	101	101	49			85
Pimelic		106	175di	155di	137di	146(desc.)	153
o-Toluic		107	141	127	57	94	91[1])
Acelaic		107	175di	184di	131di	145	44[1])
m-Toluic		114	94	126	108	136	75
Mandelic		120	134	150			
Benzoic		122	127	165	119	105	105
Sebacic		134	127mono 210di	122mono 201di	147di	140	166
Cinamic(trans)	300	133	149	154	146	183	106[1])
Malonic		134	121mono 172di	132mono 229di		175	142di
Maleic		137	178mono 181di[4])	201	168	128[3])	206
Acetilsalicilic		143	113[2])	137		105[3])	102
m-Nitrobenzoic		142	143	155	134	153	100
o-Clorbenzoic		142	140	114	106	123,83[3])	99
o-Nitrobenzoic		147	176	156	100	140	156
Benzilic		148	155	177	152	122	86

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabelul E.7 (continuare)

Acid	*p.f.*	*p.t.*	Amidă	Anilidă	Ester *p*-brom-fenacil	Ester *p*-fenil-fenacil	*N*-Benzil-amidă
Adipic		153	226di	240di	154	148,87[3])	189
m-Brombenzoic		156	134	137	126	155	105[1])
m-Clorbenzoic		156	134	125	117	154	107[1])
Salicilic		159	139	136	140	148	136
α-Naftoic		162	202	164	136		
Tartric(mezo)		166	189di	194mono	204		93[1])
2,4-dinitrobenzoic		180	203	196	158		142[1])
p-Tolilic	275	182	167	145	153	165	133
β-Naftoic		183	192	167			
Anisic		184	167	169	152	160	132
Succinic		188	157mono 268di	228	211di	208	138mono 206di
3-Hidroxibenzoic		203	170	157	176	146[3])	142
3,5-Dinitrobenzoic		206	180	239	159	154	157[1])
Tartric(rac.) (anhidru)		218	212mono 240di	182mono 235di	205		248[1])di
p-Hidroxibenzoic		216	161	195	191	240,178[3])	182[1])
3-Nitroftalic		219	174	181mono 233di	149		
Ftalic		227	148mono	170mono 253di	153di	169di	178
Nicotinic		229	121	132			
Difenic		232	190mono	181mono			185[1])di
p-Nitrobenzoic		241	201	218	134	182	141
p-Clorbenzoic		242	180	194	126	160	129[1])
Galic		258	243	207	134	195 (desc.)	141[1])
Fumaric		300[5])	309	289mono 303di		198[3])	314
Tereftalic		300 (subl.)	332di	313mono 336di	225di	192[3])di	265
Izonicotinic		316	154				
Izoftalic		348 (subl.)	280	280	179di	191[3])di	202[1])

[1]) Ester *p*-nitrobenzilic
[2]) neclar, cu transpoziție la *N*-acetil-salicil-amidă
[3]) Ester fenacilic
[4]) în cazul preparării este posibilă o transpoziție la diamidă a acidului fumaric
[5]) în tub închis
[6]) presiunea în torr

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabelul E.8

Chinone

Chinona	*p.t.*	Semicarbazona	Diacetatul hidrochinonei
p-Tolu-	69	179	52
p-Benzo-	116	243 di	123
1,4-Nafto-	125	247	128
1,2-Nafto-	146	184	105
o-Tolu-	195	oximă 140	
Chinizarină	201		
9,10-Fenantren-	206	220 mono	202
Antra-	286	oximă 224	260
Alizarină	290		182

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabelul E.9

Halogenuri

Halogenură	Clorură *p.f.*	Bromură *p.f.*	Iodură *p.f.*	Picratul S-alchil-izotioureii	Anilidă[1])
Metil-	—24	5	43	224	114
Vinil	—14	16	56	104	104
Etil	12	38	72	188	104
Izopropil	36	60	89	196	103
n-Propil	46	71	102	177	92
Alil	46	71	103	155	114
terț-butil	51	72	98	160	128
sec-Butil	67	90	119	166	108
Izobutil	68	91	120	167	109
Metalil	72	94	25/3		
n-Butil	77	100	130	180	63
terț-Amil	86	108	128		92
Izoamil	100	118	148	173	108
n-Amil	107	129	156	154	96
n-Hexil	134	157	180	157	69
Ciclohexil	142	165	179	174	146
n-Heptil	159	180	204	142	57
Benzil	179	198	p.t. 24	188	117
n-Octil	184	204	225	134	57
β-Feniletil-	190	218	116/12		97
n-Nonil	202	220	220	131	
p-Clor-benzil-	214	p.t. 51		194	166
n-Decil	223			137	
n-Undecil	241			139	
o-Brom-benzil	110/15[2])	*p.t.* 31	*p.t.* 47	222	
m-Brom-benzil	*p.t.* 23	*p.t.* 41	*p.t.* 42	205	
p-Brom-benzil	*p.t.* 50	*p.t.* 62	*p.t.* 73	219	
p-Nitro-benzil	*p.t.* 71	*p.t.* 99			

[1]) $C_6H_5—NH—CO—R$
[2]) presiunea în torr

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabelul E.10

Halogenuri (aromatice)

Halogenură	*p.f.*	*p.t.*	Sulfonamidă		Produs de nitrare	
			Poziția	*p.t.*	Poziția	*p.t.*
Fluorbenzen	85		4	125		
2-Fluor-toluen	114		5	105		
3-Fluor-toluen	116		6	174		
4-Fluor-toluen	117		2	141		
Clorbenzen	132		4	143	2,4	52
Brombenzen	156		4	162	2,4	75
2-Clor-toluen	159		5	126	3,5	64
3-Clor-toluen	162		6	185	4,6	91
4-Clor-toluen	162	7	2	143	2	38
1,3-Diclor-benzen	173		6	180	4,6	103
1,2-Diclor-benzen	180		4	135	4,5	110
2-Brom-toluen	181		5	146	3,5	82
3-Brom-toluen	183		6	168	4,6	103
2-Clor-1,4-dimetil-benzen	185		5	155	5	77
Iodbenzen	188				4	174
4-Clor-1,2-dimetil-benzen	195		5	207	5	63
4-Clor-1,3-dimetil-benzen	192		6	195	6	42
1,3-Dibrom-benzen	219		6	190	4	61
1,2-Dibrom-benzen	219		4	176	4,5	114
1-Clor-naftalină	259		4	186	4,5	180
1-Brom-naftalină	281		4	193	4	85
4-Brom-toluen	185	28	2	165	2	47
1,4-Diclor-benzen	174	53	2	180	2	54
2-Brom-naftalină	281	59	8	208		
2-Clor-naftalină	265	61	8	126	1,8	175
1,4-Diclor-naftalină	290	68	6	244	8	92
1,4-Dibrom-benzen	219	89	2	195	2,5	84
1,5-Diclor-naftalină		107	3	204	8	142

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabelul E.11

Halogenuri (Polihalogenuri)

Halogenură	*p.f.*	n_D^{20}	D_4^{20}
Clorură de metilen	41	1,4237	1,336
trans-1,2-Diclor-etilenă	48	1.4454	1,257
cis-1,2-Diclor-etilenă	60	1,4486	1,284
Cloroform	61	1,4462	1,489
2,2-Diclorpropan	70	1,4093	1,093
Tetraclorură de carbon	77	1,4630	1,595
1,2-Dicloretan	84	1,4443	1,256
Tricloretilenă	87	1,4773	1,464
Bromură de metilen	97	1,5419	2,492
Tetracloretilenă	121	1,5055	1,623
1,2-Dibrometan	132	1,5379	2,179
1,2-Dibrompropan	142	1,5203	1,933
1,1,2,2-Tetracloretan	147	1,4944	1,595
Bromoform	151	1,6977	2,887
Pentacloretan	161	1,5028	1,679
1,3-Dibrompropan	167	1,5233	1,982
Iodură de metilen	180	1,7405	3,321
Clorură de benzil	207	1,5515	1,254
Benzotriclorură	221	1,5579	1,374
Hexacloretan	p.t. 186		

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabelul E.12

Cetone

Cetonă	*p.f.*	*p.t.*	*p*-Nitrofenilhidrazonă	2,4-Dinitrofenilhidrazonă	Fenilhidrazonă	Semicarbazonă
Acetonă	56		152	126	26	192
Metiletil-	80		126	117	lichidă	143
Metilivinil-	81					141
Diacetil-	89		330di 230mono	346di	261di 134mono	278di (desc.)
Metil-izopropil-	94		108	123		116
Metil-*n*-propil-	102		117	146		113
Dietil-	102		139	156	lichid	140
Pinacol	106			126	lichid	156
Cloracetonă	119			125		147
Diizopropil-	125			88	lichid	160
Metilbutil-	128		88	108	lichid	125
Oxid de mesitilenă	130		133	203	142	164
Ciclopentanonă	130		154	146	55	205
Acetilacetonă			oximă 149	209	170mono	185mo- 209di
Di-*n*-propil-	144			75	lichid	135
Ciclohexanonă	156		146	162	76	166
2-Metil-ciclohexanonă	164		132	136	45	192
3-Metil-ciclohexanonă	167		119	135	94	183[1])
4-Metil-ciclohexanonă	170		128	134	110	196
Acetonilacetonă	191		210di	257di	120di	224di
p-Metil-acetofenonă	226		192	258	96	209
Butirofenonă	229	13	162	194	200	191
Propiofenonă	215	19		192	147	180
Acetofenonă	200	20	184	248	105	199
Fenilacetonă	213	27	143	156	85	199(desc.)
Foronă	198	28		118		186
p-Metoxiacetofenonă	258	38	195	232	142	198
Benzalacetonă	262	41	166	229	158	186 (trans)
Indanonă-(1)	244 (desc.)	42	235	265	135	247
Benzofenonă	306	48	154	232	137	168
Bromură de fenacil		50	oximă 89			146
p-Brom-acetofenonă	256	54		232	126	208
2-Acetil-naftalină	301	54		262(desc.)	176	223 (desc.)
Benzalacetofenonă	345	58		245	120	170
Clorură de fenacil	244	59		212	oximă 89	157
Dezoxibenzoină	321	60	163	204	116	148
m-Nitroacetofenonă		81	oximă 132	228	127	257
Fluorenonă	341	85	269	300	152	245
Benzil	347	95	192mono 290di	189mono	135mono 224di	244di (desc.)
Bromură de *p*-brom-fenacil		110	oximă 115			
Benzoină	343	137		234	158, 108[2])	206(desc.)
Xantonă	350	174	oximă 161		152	
DL-Camfor	subl.	178	217	164	133	232(desc.)

[1]) Valoarea maximă pentru semicarbazona (±)-3-Metilciclohexanonă : *p.t.* = 198°C

[2]) două modificații

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabelul E.13

Hidrați de carbon

Hidrat de carbon	Temperatură de descompunere	$[\alpha]_D^{20}$	Osazonă	Valoarea R_f	
				Butanol/acid acetic glacial/H_2O	Fenol/H_2O
Rafinoză	80(119)	+105,2		0,05	0,27
D-Riboză	87(95)	− 21,5	166	0,31	0,59
		(− 23,5)			
α-D-Glucoză	90(146)	+ 52,7	205	0,18	0,39
2-Dezoxi-D-riboză	90	+ 2,13			0,73
β-Maltoză	103(160..165)	+130,4	206	0,11	0,36
α-L-Ramnoză	105(93)	+ 8,2	190	0,37	0,59
α-D-Lixoză	106—107(101)	− 14,0	163		0,45
D-Aloză	105	+ 32,6			
D-Fructoză	104	− 92,4	205	0,23	0,51
β-L-Ramnoză	122—126	+ 9,1		0,37	
DL-Xiloză	129—131		210		
β-D-Manoză	132	+ 14,2			
DL-Manoză	132—133		218		
α-D-Manoză	133	+ 14,2	205	0,20	0,45
α-D-Xiloză	145	+ 18,8	164	0,28	0,44
L-Fucoză	145	− 75,9	178	0,27	0,63
β-D-Arabinoză	158			0,31	0,54
L-Xiloză	144	− 18,6	160		
DL-Sorboză	162—163		170	0,20	
DL-Galactoză	163(144)		206		
β-D-Glucoză	148—150	+ 52,7	210		
DL-Arabinoză	164		169		
DL-Fucoză	161		187		
α-D-Galactoză	167	+ 80,2	201	0,16	0,44
Zahăr de trestie	169—170(185)	+ 66,5	205	0,14	0,39
β-L-Arabinoză	160	+140,5	166		
L-Sorboză	165(159)	− 43,4	162	0,20	0,42
Acid L-ascorbic	190	+ 49,0		0,38	0,24
Genţiobioză	190—195(86)	+ 8,7	162		
Lactoză	201(223)	+ 55,3	200	0,09	0,38
β-Celobioză	225	+ 34,6	198		
DL-Glucoză			156		

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabelul E.14

Hidrocarburi (alifatice și cicloalifatice)

Hidrocarbură	*p.f.*	n_D^{20}	D_4^{20}
Izopentan	28	1,3536	0,6196
n-Pentan	36	1,3574	0,5260
Ciclopentan	50	1,4093	0,7450
2,3-Dimetil-butan	58	1,3750	0,6615
n-Hexan	69	1,3750	0,6593
Ciclohexan	80	1,4263	0,7786
n-Heptan	98	1,3878	0,6837
Izooctan	99	1,3914	0,6919
Metilciclohexan	101	1,4231	0,7694
2,5-Dimetilhexan	109	1,3924	0,6942
n-Octan	125	1,3890	0,7028
n-Nonan	151	1,4054	0,7176
trans-*p*-Mentan	170	1,4368	0,7928
cis-*p*-Mentan	171	1,4431	0,8002
n-Decan	174	1,4120	0,7300
trans-Decalină	187	1,4695	0,8699
cis-Decalină	195	1,4810	0,8965

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabelul E.15

Hidrocarburi (aromatice)

Hidrocarbură	*p.f.*	*p.t.*	Sulfonamidă	Acid aroilbenzoic	Picrat	n_D^{20}
Benzen	80	5	148	128[1])	84	1,5011
Toluen	110		137	138[1])	88	1,4969
Etilbenzen	135		109	122	97	1,4959
p-Xilen	138		147	132	90	1,4958
m-Xilen	139	13	137	126	91	1,4972
o-Xilen	144		144	178	88	1,5054
Cumen	151		107	133		1,4915
n-Propilbenzen	158		110	126	103	1,4920
Mezitilen	164		141	212	97	1,4994
Pseudocumen	169		181		97	1,5049
p-Cumen	177		115	124		1,4909
n-Butilbenzen	182			97		1,4898
Duren	193	79	155	264		
Tetralină	207			154		1,5414
Naftalină	218	80		173	150	
α-Metil-naftalină	241			168	141	1,6182
β-Metil-naftalină	241	34		190	115	
Difenil	255	70		226		
Acenaften	278	95		198	162	
Fluoren	294	114		228	84(79)	
Fenantren	340	100			143	
Antracen	351	216			138	

[1]) Abia după îndepărtarea apei de cristalizare la 100°C în vid.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabelul E.16

Hidrocarburi (olefine și acetilene)

Hidrocarbură	*p.f.*	D_4^{20}	n_D^{20}	Derivat dibromurat	Alți derivați
Pentenă-(2)	36	0,651	1,3789		
Pentină-(1)	40	0,688	1,4079		
Ciclopentadienă	42	0,805	1,4470		
Ciclopentenă	46	0,774	1,4223		
Dialil	59	0,690	1,4010		
Hexină-(1)	70	0,712	1,3989		
Ciclohexadienă	80	0,840	1,4756		
Ciclohexenă	84	0,810	1,4465		Acid adipic 152
Diizobutilenă	101	0,715	1,4082		
Fenilacetilenă	140	0,930	1,5524		
Stiren	146	0,925	1,5485	73	
DL-Pinen	156	0,860	1,4653	164	
L-Camfen	160	0,822	1,4621	89	
D- sau L-Limonen	178	0,841	1,4721	104[1])	picrat 98
DL-Limonen (Dipenten)	178	0,841	1,4721	124[1])	picrat 94
Inden	180	0,992	1,5710		
Stilben (trans)	306[2])			237	

[1]) Tetrabromură
[2]) *p.t.* = 125°C

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabelul E.17

Mercaptani și tiofenoli

Mercaptan resp. tiofenol	*p.f.*	*p.t.*	3,5-Dinitro-benzoat	2,4-Dinitro-fenilsulfură	2,4-Dinitro-sulfonă
Metil-	6		62	128	189
Etil-	36		62	115	160
izo-Propil	56		84	94	140
n-Propil-	67		52	81	128
izo-Butil-	88		64	76	105
n-Butil-	97		49	66	92
n-Amil-	126		40	80	83
1,2-Dimercapto-etan	146			248	
n-Hexil-	151			74	97
Ciclohexil-	159			148	172
Tiofenol	169		149	121	161
1,3-Dimercapto-propan	67/18[1])			194	
Benzil-	194		120	130	182
m-Tiocrezol	200			91	145
α-Tionaftol	209			176	
o-Tiocrezol	194	15		101	155
p-Tiocrezol	195	43		103	190
p-Clor-tiofenol		53		123	170
p-Brom-tiofenol		74		142	190
β-Tionaftol		81		145	

[1]) presiunea în torr

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabelul E.18

Fenoli

Fenol	*p.t.*	*p.f.*	Benzoat	Fenil-uretan	α-Naftil-uretan	Derivat bromurat	Acid aril-oxi-acetic
Izoeugenol	—	267	103	118[1] 152[2]	150	94[2]	94
Rezorcinmonometileter	—17,5	243	133	124	129	104[4]	118
Eugenol	— 9,1	253	69	101	122	118[5]	100
Carvacrol	1	237	83[6]	137	116	46	149
Ester etilic al acidului salicilic	1	234	87	98	—	—	—
o-Brom-fenol	5	194	86	—	129	95[4]	143
m-Crezol	12	202	56	124	128	84[4]	102
2,4-Dimetilfenol	27	211	165[6]	103	135	179[4]	142
o-Crezol	31	192	138[6]	145	142	56[2]	154
m-Brom-fenol	32	236	88	—	—	—	108
p-Crezol	36	200	71	115	146	108[4]	136
2,4-Dibromfenol	36	238	98	—	—	95[4]	153
Fenol	42	182	71	126	133	95[4]	101
2,4-Diclorfenol	43	209	97	—	—	68	141
p-Clor-fenol	43	217	93	188	166	90[2]	156
Salol	42	173/12[7]	80	111	—	—	—
o-Nitrofenol	45	216	59	—	113	117[2]	158
2,6-Dimetilfenol	49	203	141	133	176	79	—
Timol	51	233	103[6]	107	160	55	149
Hidrochinon-monometileter	55	244	87	—	—	145[4]	111
p-Brom-fenol	64	236	102	144	168	95[2]	154
2,4,6-Triclor-fenol	67	—	75	—	—	—	177
2,4,5-Trimetil-fenol	71	232	63	110	—	35	132
2,5-Dimetilfenol	75	212	61	166	173	79[2]	118
2,3-Dimetilfenol	75	—	58	173	—	—	187
Vanilină	80	285	78[4]	116	—	160	189
α-Naftol	94	280	257[6]	178	152	105[2]	192
2,4,6-Tribromfenol	95	—	81	—	153	—	—
m-Nitrofenol	97	194/70[7]	95	129	167	91[2]	155
Pirocatechină	105	245	84[2]	169	—	192[5]	131
Clorhidrochinonă	106	263	130[2]	—	—	—	—
5-Metilrezorcină	107	290	88[2]	154[2]	160	104[4]	—
Rezorcină	110	276	117[2]	164[2]	—	117[2]	194
Bromhidrochinonă	110	—	—	—	—	186[2]	—
p-Nitro-fenol	114	—	142	148	151	142	186
2,4-Dinitrofenol	114	—	132	121	—	118	148
p-Hidroxibenz-aldehidă	115	—	72	136	—	181[2]	198
Acid picric	122	—	163	—	—	—	—
-Naftol	123	285	107	158	157	84	155
2,5-Dihidroxitoluen	125	—	120[2]	—	—	—	—
Pirogalol	133	293	89[4]	173[4]	—	158[2]	198
Hidrochinonă	169	286	204[2]	224[2]	—	186[2]	—
Floroglucină	218	—	173[4]	190[4]	—	151[4]	—

[1] forma *cis*; [2] Di-derivat; [3] Forma *trans*; [4] Tri-derivat; [5] Tetra-derivat; [6] Dinitrobenzoat; [7] Presiunea în torr.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabelul E.19

Acizi sulfonici

Acid sulfonic	*p.t.*	cu x H_2O		Amidă	Anilidă	Sulfonat de *S*-benzil-tiouree
		x	*p.t.*			
4-Toluen-	38	1	106	137	103	182
3-Nitro-benzen-	48			167	126	146
p-Xilen-2-	48	2	86	148		184
Benzen-	51	1	46	153	112	148
2-Toluen-	57	2	(140..150)	156	136	170
o-Xilen-4-	64	2	55	144		208
2,4-Dimetil-benzen-	68	2	95	138	110	146
4-Clor-benzen-	68	1	67	144	104	175
Naftalin-1-		2	90	150	152	137
Naftalin-2-	91	1	124	217	132	191
4-Brom-benzen-	103			166	119	170
2-Naftol-6-	125			237	161	217
S-carboxi-benzen-	260	1	94	236di	252di	213
Acid sulfanilic	290			165	200	185
4-Fenol-				177	141	169

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

F. Obţinerea, purificarea şi proprietăţile reactivilor mai importanţi, solvenţi şi substanţe auxiliare (Anexa de reactivi)[1]

[1]) Referitor la toxicitatea reactivilor de laborator a se vedea şi capitolul G. La unele substanţe se indică simptomele de intoxicare cît şi măsurile de prim ajutor.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Aldehidă acetică, CH_3CHO

p.f. 20,8°C

Obținerea din paraldehidă : într-un aparat de distilare cu coloană se tratează paraldehida cu o picătură de acid sulfuric concentrat și se încălzește atît de blînd încît aldehida acetică să treacă sub 35°C. Aldehida acetică se prinde într-un recipient răcit cu gheață sau se distilă direct în amestecul de reacție.

Atenție! Limitele de explozie ale amestecurilor de aldehidă acetică—aer : 4—57% vol. — % aldehidă acetică. Vaporii de aldehidă acetică irită mucoasele căilor respiratorii și pot să provoace palpitații și tulburări gastrice.

Acetat de etil, $CH_3COOC_2H_5$

p.f. 77,1°C ; n_D^{25} 1,3701 ; D_4^{20} 0,901

Impurități : Acetatul de etil comercial conține de obicei apă, alcool și acid acetic.

Purificare și uscare: Se spală cu un volum egal de soluție 5% de sodă, se usucă pe clorură de calciu și se distilă. Dacă este necesară o anhidrizare mai avansată, se adaugă în porțiuni P_2O_5, se filtrează și se distilă în absența umidității.

Atenție! Clasă de periclitate AI. Limitele de explozie ale amestecurilor aer—acetat de etil : 2,3—11,4 vol. — % acetat.

Acetat de plumb IV (tetraacetat de plumb) $(CH_3COO)_4Pb$

Preparare : Într-un balon de 2 l cu 3 gîturi prevăzut cu agitator și termometru în interior se încălzește un amestec de 850 ml de acid acetic glacial și 170 ml anhidridă acetică la 40°C și se introduce sub agitare puternică 0,5 moli (343 g) miniu de plumb, astfel încît temperatura să nu depășească 65°C. Temperatura se menține apoi la 60—65°C, pînă cînd se formează o soluție clară. Prin răcire cristalizează acetatul de plumb (IV). Se filtrează, se recristalizează din acid acetic glacial și se usucă în exicatorul de vid. Randament : cca 160 g.

Acetatul de plumb (IV) hidrolizează ușor la bioxid de plumb și acid acetic, de aceea cristalizarea și filtrarea trebuie efectuate în absența umidității din aer.

Acetilenă, $CH \equiv CH$

În 100 g acetonă se dizolvă cca 30 l de acetilenă la 13 atm și 15°C.

Acetilena ca atare este explozivă deja la o presiune de 2 atm și din acest motiv se păstrează în butelii de oțel în soluție acetonică. Soluția este absorbită de o masă poroasă (de ex. kieselgur). Pentru a evita antrenarea mecanică a acetonei, buteliile de acetilenă se folosesc stînd în picioare.

Uscare și purificare: Acetilena se poate usca pe pentoxid de fosfor. Urmele de acetonă se pot îndepărta cu cărbune activ.

Atenție! Limitele de explozie ale amestecurilor aer-acetilenă 1,5—80 vol.-% acetilenă. Acetilena nu are voie să vină în contact cu argint sau cupru, deoarece se formează acetiluri explozive.

Acetilena din butelie este toxică din cauza conținutului său în fosfină rezultată prin hidroliza fosfurii de calciu din carbid la preparare.

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Acetonă, CH_3COCH_3

p.f. 56,2°C; n_D^{20} 1,3591

Acetona este miscibilă în orice proporţie cu alcool, eter şi apă. Cu apă formează azeotrop.

Purificare şi uscare: Acetona comercială este suficient de pură pentru aproape toate scopurile. Pentru uscare se lasă să stea cca o oră pe pentoxid de fosfor, adăugindu-se din cînd în cînd pentoxid proaspăt. Uneori este suficientă şi uscarea pe clorură de calciu şi distilare. Trebuie ţinut seamă că la uscarea cu agenţi bazici se formează produşi de condensare (cu agenţi acizi aceştia se formează în cantităţi mai reduse).

Atenţie! Clasă de periclitate B I. Limitele de explozie ale amestecurilor aer-acetonă: 1,6—15,3 vol. % acetonă.

Acetonitril, CH_3CN

p.f. 81,5°C; n_D^{20} 1,3441

Acetonitrilul este miscibil cu apă, alcool şi eter în orice proporţie. Azeotropul cu apa fierbe la 76,7°C şi conţine 84,1% acetonitril.

Purificare şi uscare: Se fierbe la reflux peste pentoxid de fosfor, pînă cînd nitrilul rămîne incolor, apoi se distilă, după care se distilă din nou de pe carbonat de potasiu şi la sfîrşit se fracţionează pe o coloană.

Atenţie! Clasă de periclitate BI.

Acetonitrilul este toxic, un pericol deosebit îl constituie conţinutul său, uneori considerabil, de acid cianhidric (vezi acolo!).

Acid acetic („Acid acetic glacial"), CH_3COOH

p.f. 118°C; *p.t.* = 16,6°C

Acidul acetic este miscibil cu apa.

Impurităţi: urme de aldehidă acetică.

Purificare şi uscare: De obicei este suficientă o îngheţare a acidului acetic. Nu trebuie răcit prea puternic ca să nu cristalizeze şi apa sau şi alte impurităţi. Se filtrează pe o nuce răcită şi se presează bine. Nu se spală! O purificare mai avansată se realizează prin fierbere timp de 2—6 ore cu soluţie de permanganat 2—5%. Urmele de apă se îndepărtează prin uscare pe pentoxid de fosfor.

Atenţie! Clasă de periclitate B II. Amestecurile de aer-acid acetic sînt explozive de la 4 vol. % în sus acid acetic. Acidul acetic produce vezicaţii pe piele.

Primul ajutor: Se spală cu multă apă, iar în cazul afectării ochilor se spală 15 minute cu apă.

Acid azothidric, HN_3

p.f. 37° C

Prepararea unei soluţii benzenice de acid azothidric[1]:

Într-un balon cu 3 gîturi prevăzut cu pîlnie de picurare, termometru, agitator şi tub de evacuare se prepară o suspensie din cantităţi egale de azidă de sodiu şi apă caldă. Se adaugă apoi la 0,1 moli azidă de sodiu 40 ml benzen, se răceşte amestecul la 0°C şi se picură sub agitare cantitatea echivalentă de acid sulfuric concentrat. Temperatura să nu depăşească 10°C. Se răceşte apoi din nou la 0°C, se separă stratul benzenic şi se usucă pe sulfat de sodiu.

Determinarea conţinutului: Se agită 3 ml soluţie cu 30 ml apă distilată şi se titrează cu hidroxid de sodiu 0,1 *N*.

Atenţie! Acidul pur este foarte exploziv. Atît acidul pur cît şi soluţiile lui au un miros înţepător insuportabil şi provoacă ameţeli, cefalee şi iritarea pielii.

[1]) după BRAUN, J. v., *Liebigs Ann. Chem.*, 490, 125 (1931).

Acid azotic[1]). HNO_3

Acidul azotic concentrat comercial este de 65—68 % ($D = 1{,}40-1{,}41$), iar „acidul azotic fumans" este aproximativ 100 % ($D = 1{,}52$).

Atenție! Acidul azotic vărsat nu se șterge cu materiale ușor inflamabile (cîrpe, hîrtie), ci se diluează cu apă și se neutralizează. În privința lucrării cu acid azotic, vezi și la oxizii de azot.

Acidul azotic este puternic caustic.

Acid bromhidric, HBr

Azeotropul cu apa fierbe la 126°C, conține 47,5 % acid bromhidric și este 8,8 molar ($D = 1{,}48$).

Preparare[1]: În balonul cu două gîturi din fig. F. 1. se introduce tetralină (uscată pe sulfat de sodiu și distilată) și cîteva bucățele de șpan de fier. La început se picură bromul sub răcire cu apă. Cînd reacția începe să fie mai lentă, se încălzește pe baia de apă la 30—40° C. Vasul de spălare este umplut cu tetralină și aceasta reține vaporii de brom. În trapa de gaz, răcită la —60°C, se reține apa, tetralina și resturile de brom.

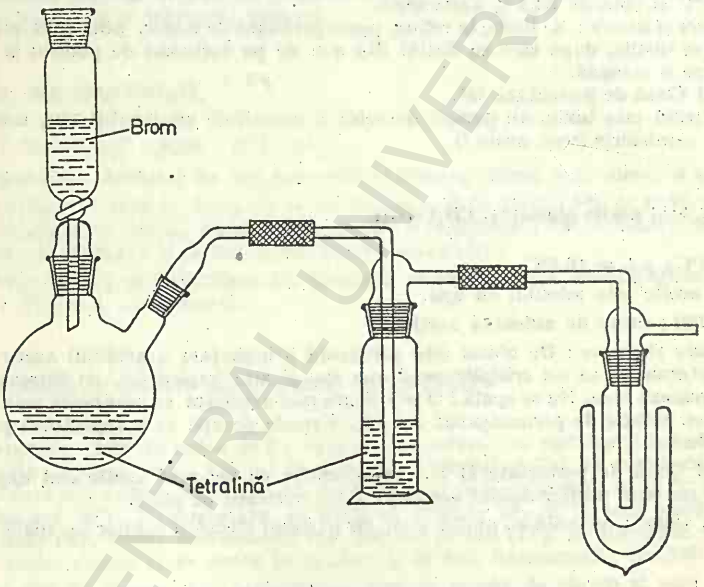


Fig. F.1. Prepararea acidului bromhidric.

Aparatură îmbunătățită pentru prepararea acidului bromhidric: HUDLICKY, M., *Chem. Listy*, 56, 1442 (1962).

Cînd sînt necesare cantități mai mari de acid bromhidric, se preferă obținerea din brom și fosfor roșu[2]).

Pericol și primul ajutor: vezi acidul clorhidric.

Acid cianhidric, HCN

p.f. 25°C

Acidul cianhidric se amestecă în orice proporție cu apă, alcool și eter. Acidul cianhidric anhidru are la 0°C o presiune de vapori de 264 torr.

---

[1]) Vezi măsurile de protecția muncii!

[2]) HOUBEN-WEYL, vol. V/4 (1960), p. 18

BCU KS CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Acidul cianhidric se formează deseori atunci cînd se lucrează cu cianuri.

Atenție! Acidul cianhidric este extrem de toxic. Doza letală este de 50 mg. Acidul cianhidric blochează respirația intercelulară, deoarece complexează fierul din fermenții de respirație. După inspirarea unor cantități mai mari se instalează brusc moartea în cîteva secunde.

Se folosește filtrul de respirație G.

Dacă substanța a fost inhalată în cantități mai mici, apare pe lîngă fenomenele de iritație (în special a gîtului), dar mai ales senzația de căldură și amețeală, vijîială în urechi, tulburări de vedere, secreție salivară bogată, vărsături și tulburări cardiace. Accidentatul își revine greu și pot apărea mult mai tîrziu o serie de tulburări generale. Acidul cianhidric poate fi absorbit și prin piele.

Prim ajutor: Măsurile de prim ajutor trebuie luate rapid! Cel care intervine trebuie să se gîndească la protecția lui proprie, măștile de gaz obișnuite fiind ineficiente. Intoxicatul trebuie dus la aer curat. Dacă nu și-a pierdut cunoștința, i se administrează spre inhalare izoamilnitrit (cîte 3—6 picături per 10 secunde, la interval de 2 minute, însă nu se administrează acesta de mai mult decît 5—6 ori fără avizul medicului deoarece există pericolul unei scăderi prea puternice a tensiunii sanguine). Accidentatul se ține în poziție orizontală.

Cînd pielea a fost stropită cu acid cianhidric, aceasta se spală cu săpun și apă. Cînd acidul cianhidric sau cianurile au fost ingerate, se administrează imediat soluție de clorură de sodiu ca vomitiv (1 lingură/l pahar de apă) sau o suspensie de 10 g oxid de magneziu și 2 g sulfat feros la 100 ml apă. Cînd accidentatul este fără cunoștință nu i se administrează nimic! În orice caz se cheamă imediat medicul!

Distrugerea deșeurilor: Soluția slab alcalină se tratează cu soluție 20% de sulfat feros și se lasă să stea cîtva timp.

Acid clorhidric, HCl

Acidul clorhidric saturat la 15°C conține 42,7% acid, iar acidul clorhidric concentrat comercial cu densitatea 1,184 conține 37% acid (12 molar). Azeotropul cu apa fierbe la 110°C, conține 20,24% acid și este 6,1 molar.

Atenție! Acidul clorhidric concentrat este caustic, mai ales asupra ochilor și mucoaselor.

Primul ajutor: În cazul afectării ochilor: se spală cu apă abundentă cca 15 minute.

Preparare: Într-o aparatură (reprezentată în fig. F.2) se adaugă peste o pastă subțire de clorură de sodiu și acid clorhidric concentrat, acid sulfuric concentrat (capătul pîlniei este ascuțit). Acidul clorhidric se elimină printr-un ștuț lateral și se usucă cu acid sulfuric concentrat, curentul de acid clorhidric se reglează prin debitul de acid sulfuric.

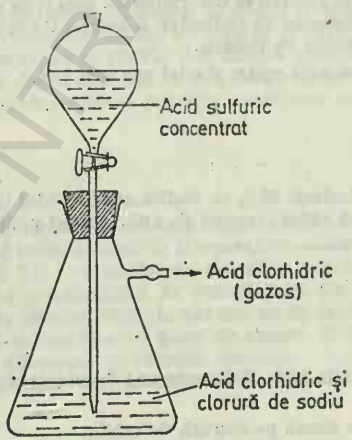


Fig. F.2. Prepararea acidului clorhidric gazos

Atenție! Acidul clorhidric irită plămînii și mucoasele. 0,05% acid clorhidric în aer pot produce moartea.

Se folosește filtrul de respirație G.

Prim ajutor: Accidentatul se duce la aer curat și se ține liniștit.

Acidul clorsulfonic, $Cl-SO_3H$

p.f. 152°C

Acidul clorsulfonic hidrolizează foarte ușor!

Purificare: Se distilă într-o aparatură cu șlif în absența umidității.

Atenție! Acidul clorsulfonic reacționează cu apă cu explozie și atacă pielea și îmbrăcămintea mai puternic decît oleumul.

Acid iodhidric, HI

Acidul iodhidric cu punct de fierbere constant de 126,5°C (azeotrop) conține 56,7% acid iodhidric și este deci 7,6 molar ($D = 1,7$).

La lumină, sub influența oxigenului din aer, acidul iodhidric se descompune. Pentru stabilizare se adaugă cîte 1 g de fosfor roșu pe litru de acid. Pentru regenerare se încălzește acidul iodhidric cu conținut de iod pînă aproape de fierbere și se picură acid hipofosforos 50% în apă, pînă la decolorarea amestecului, apoi se distilă.

Atenție! Pentru pericol și prim ajutor, vezi la acidul clorhidric.

Acid percloric[1])

Prepararea unei soluții 0,1 *N* de acid percloric: sub răcire cu gheață și agitare bună se adaugă încet la cantitatea calculată de anhidridă acetică atîta soluție 70% de acid percloric în apă, pînă cînd anhidrida și apa conținută în acidul percloric se transformă cantitativ în acid acetic.

Amestecul răcit se diluează cu acid acetic pur la cca 0,1*N*. Anhidrida acetică nu trebuie să fie în exces.

Verificarea prezenței anhidridei acetice: o cotă-parte din soluție se diluează sub agitare cu o picătură de apă și se măsoară temperatura. Dacă temperatura crește, se adaugă apă în picături atîta timp, pînă cînd nu se mai observă creșterea temperaturii. Din cantitatea de apă consumată pentru cota-parte se calculează cantitatea de apă necesară pentru toată soluția.

Cînd o picătură de apă nu mai produce nici o creștere a temperaturii, se verifică excesul de apa prin adăugare în picături de anhidridă acetică, în modul descris mai sus.

Stabilirea titrului: Titrul soluției se determină cu acetat de sodiu p.a. uscat la 300°C în soluție de acid acetic glacial folosind ca indicator o soluție 0,1% de acid acetic glacial de cristal-violet sau de α-naftolbenzoină în benzen.

Soluția se fixează apoi cu acid acetic glacial pur la 0,1 *N*.

Acid polifosforic

Preparare: Din acidul fosforic 85% se distilă apă la vidul trompei de apă și se încălzește timp de 6 ore la 150°C tot sub vidul trompei de apă. Acidul polifosforic rămas se cristalizează.

Acrilonitril, $CH_2=CH-CN$

p.f. 77°C n_D^{20} 1,393

Acrilonitrilul este solubil în apă. Polimerizează foarte ușor și de aceea se stabilizează cu hidrochinonă 0,1%.

Purificare și uscare: se usucă pe clorură de calciu.

Atenție! Clasă de periclitate A I. Limitele de explozie ale amestecurilor aer-acrilonitril: 3—17 vol.% acrilonitril.

Acrilonitrilul posedă 1/30 din toxicitatea acidului cianhidric.

---

[1]) după HOUBEN-WEYL, vol. II (1953), p. 681

Alcooli

Anhidrizarea: vezi metanol, etanol. Pentru anhidrizarea alcoolilor superiori se prepară o soluție de metoxid de magneziu, prin aceea că se fierbe la reflux 2—3 ore magneziul cu o cantitate de 10 ori mai mare de metanol (conținut de apă sub 1%) și puțină tetraclorură de carbon. Cca 50 ml din această soluție se adaugă la 1 l din alcoolul de anhidrizat și se fierbe 2—3 ore, după care se distilă.

Alcoolul astfel anhidrizat conține metanol. În cazul reacțiilor în care metanolul deranjează, anhidrizarea alcoolilor se face după metode speciale.

Alcool etilic, C_2H_5OH

p.f. 78,33°C n_D^{20} 1,3616 D_4^{20} 0,789

Alcoolul etilic este miscibil cu apă, eter, cloroform și benzen în orice proporție. Azeotropul cu apa fierbe la 78,17°C și conține 96% alcool etilic. Azeotropul cu apa și benzen fierbe la 64,85°C și conține 18,5% alcool etilic, 74,1% benzen și 7,4% apă.

Impurități: Alcoolul sintetic este impurificat cu aldehidă acetică și acetonă, iar alcoolul de fermentație este impurificat cu alcooli superiori (ulei fuzel). Agenți de denaturare sînt piridină, metanol și benzen.

Anhidrizare: se dizolvă 7 g sodiu într-un litru de alcool absolut comercial, se adaugă 27,5 g dietilftalat și se fierbe o oră la reflux. Se distilă apoi pe o coloană scurtă. Alcoolul care trece conține mai puțin de 0,05% apă. Din alcoolul comercial „absolut" se pot îndepărta urmele de apă în felul următor: se fierb 5 g magneziu în 50 ml „alcool etilic absolut" și 1 ml tetraclorură de carbon, 2—3 ore la reflux, apoi se adaugă 950 ml „alcool etilic absolut" și se mai fierb încă 5 ore la reflux, apoi se distilă. Testul apei: alcoolul cu > 0,05% apă dă un precipitat alb voluminos într-o soluție benzenică de trietilaluminiu.

Atenție! Clasă de pericilitate B I. Limitele de explozie ale amestecurilor aer-alcool etilic: 2,6—18,9 vol. % alcool etilic.

Alcoxizi de sodiu[1])

Preparare: Cantitatea calculată de sodiu metalic se introduce într-un balon cu trei gîturi, care este prevăzut cu pîlnie de picurare și refrigerent de reflux cu tub de clorură de calciu. Apoi se introduce repede cantitatea de 10 ori mai mare din alcoolul respectiv, încît soluția să fiarbă puternic. (Nu se recomandă să se introducă sodiul în alcool, deoarece astfel se poate ușor pierde controlul reacției.) În alcoolii inferiori sodiul se dizolvă repede. În cazul alcoolilor superiori este necesar să se agite mai multe ore la 100°C. Din soluția rezultată de alcoxid se poate obține alcoxid liber de alcool, dacă se distilă alcoolul în vid. De multe ori este recomandabil să se adauge la o suspensie de sodiu într-un solvent potrivit cantitatea echivalentă de alcool.

Amalgam de sodiu

Amalgamul cu 1,2% sodiu este semisolid la temperatura camerei și lichid la 50°C. Amalgamurile mai concentrate sînt solide friabile la temperatura camerei și se pot pulveriza.

Prepararea de amalgam 2%: se încălzește sub nișă într-un creuzet Hess 600 g mercur la 30—40°C și se introduce 13 g sodiu tăiat în cuburi mici. Cu o baghetă lungă, ascuțită, se imersează bucățile de sodiu în mercur. Reacția are loc cu aprindere. Pentru a evita o stropire (împroșcare) se acoperă vasul de reacție cu o placă de azbest. După ce se întărește amalgamul se mărunțește sub azot și se păstrează în absența aerului.

Atenție! Amalgamul de sodiu nu trebuie prins cu mîinile și în nici un caz nu trebuie să ajungă în contact cu apa.

Amidură de sodiu, $NaNH_2$

Amidura de sodiu se mărunțește cel mai bine în mojar în stare uscată. A se respecta măsurile necesare de protecție (ochelari de protecție, nișă, mănuși groase de azbest)!

---

[1]) HOUBEN-WEYL, vol. VI/2, p. 1—70 (1963).

Atenție! Amidura de sodiu explodează la contactul cu apa. Amidura de sodiu învechită poate să detoneze deja la scoaterea din vasul în care s-a păstrat.

Distrugerea resturilor: Amidura se acoperă cu benzen, toluen sau benzină și se adaugă încet alcool.

Amoniac, NH_3

p.f. −33,5°C

Soluția apoasă saturată la 15°C este de 35% și conține 308 g amoniac /l ($D = 0{,}882$). Soluția de amoniac concentrată comercială este de obicei de 25% și conține 227 g amoniac /l ($D = 0{,}91$).

Uscare: Se usucă cu un hidroxid alcalin sau calce sodată, iar în cazuri speciale cu șpan de calciu.

Atenție! Limite de explozie ale amestecurilor de aer-amoniac: 15,5—27 vol. % amoniac. Amoniacul gazos irită căile superioare de respirație și ochii. În cazuri grave de intoxicație apar tulburări circulatorii și spasme în esofag, poate apărea și pneumonie sau edem pulmonar.

Se folosesc filtre respiratorii.

Prim ajutor: Intoxicatul se duce la aer curat și i se inhalează vapori de ceai de mușețel sau de apă cu oțet, în cazuri mai grave se administrează și oxigen trecut prin acid acetic 5—7% (timp de 30 de minute, fără respirație artificială). Cînd sînt afectați ochii, aceștia se spală 15 minute cu apă, apoi cu o soluție 0,9% de clorură de sodiu (a se evita antidoții chimici).

Anhidridă acetică, $(CH_3CO)_2O$

p.f. 139,6°C; n_D^{20} 1,3904

Anhidrida acetică se hidrolizează cu apă caldă.

Impurități: acid acetic

Purificare: Se fierbe cu acetat de sodiu anhidru și apoi se distilă.

Atenție! Clasă de periclitate A II.

Irită pielea chiar și la acțiune de scurtă durată.

Apă oxigenată, H_2O_2

Soluția apoasă 30% de apă oxigenată se numește perhidrol.

Atenție! Soluțiile de apă oxigenată pot exploda la evaporare în vid.

Substanțe ușor inflamabile (vată etc.) se pot aprinde în perhidrol.

Azot

Purificare: Pentru îndepărtarea unor cantități mici de oxigen, azotul se trece printr-un spălător cu frită, umplut cu o soluție de 2 g pirogalol și 6 g hidroxid de potasiu în 50 ml apă, apoi gazul trebuie uscat (turn de uscare cu calce sodată).

Benzaldehidă, C_6H_5CHO

p.f. 179°C; $p.f._{12}$ 65°C; n_D^{20} 1,5448

Benzaldehida poate fi antrenată cu vapori de apă.

Impurități: Produsul comercial conține întotdeauna acid benzoic (autooxidare, vezi [1.34]). Înaintea fiecărei reacții se distilă aldehida în vid.

Benzen, C_6H_6

p.f. 80,1°C; *p.t.* 5,5°C; n_D^{20} 1,5010

Benzenul dizolvă la 20°C, 0,06% apă, iar apa la aceeași temperatură 0,07% benzen. Amestecul azeotrop cu apa fierbe la 69,25°C și conține 91,17% benzen. Amestecul azeotrop ternar cu apă și alcool etilic, vezi la alcool etilic.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Impurități : Benzenul brut conține cca 0,15 % tiofen.

Anhidrizare : Benzenul se poate anhidriza prin distilare azeotropă ; primele 10 % din distilat se aruncă. Apa se poate îndepărta și prin introducere de sîrmă de sodiu. Se tot adaugă sodiu proaspăt pînă cînd nu se mai degajă hidrogen.

Eliminarea tiofenului : 1 l de benzen se tratează cu 80 ml acid sulfuric concentrat și se agită puternic amestecul la temperatura camerei timp de 30 de minute. Stratul de acid care s-a colorat intens se separă și procesul se repetă de atîtea ori pînă cînd acidul sulfuric rămîne slab colorat. Se separă apoi benzenul cu atenție și se distilă.

Atenție ! Clasă de periclitate A I. Limitele de explozie ale amestecurilor de aer-benzen : 0,8—8,6 vol. % benzen. Grupă de periclitate I.

Benzenul este un toxic sanguin puternic. Poate fi absorbit și prin piele. Intoxicațiile cronice produc tulburări hepatice și ale sistemului nervos.

Primul ajutor în cazul intoxicațiilor cu hidrocarburi aromatice : Hainele atinse se îndepărtează, pielea afectată se spală bine cu apă și săpun. Cînd au fost afectați și ochii, aceștia se spală 10—15 minute sub apă curgătoare. Dacă benzenul a fost înghițit, se provoacă vomă sau se administrează ca purgativ ulei de parafină (farmaceutic) în cantitate de 3 ml/kg corp, eventual și 1 lingură de sulfat de sodiu la 250 ml apă. În nici un caz nu se administrează ulei de ricin, lapte sau alcool ! În cazuri grave se administrează oxigen !

Benzină

Benzina este un amestec de hidrocarburi (vezi și ligroina, eterul de petrol).

Purificare : vezi *n*-hexan.
Atenție ! Clasă de periclitate A I.
Amestecurile de aer-benzină sînt explozive. Benzinele nu ard liniștite ci produc împroșcări.

Bioxid de platină, PtO_2

Bioxidul de platină de bună calitate are o culoare maron.

Preparare : Se evaporă încet pînă la sec un amestec de 2 g acid cloroplatinic, 7 g apă și 20 g azotat de sodiu pur într-un creuzet de porțelan și se încălzește la 400—500°C (incandescență). Cînd din topitură nu se mai degajă oxizi de azot, se lasă să se răcească. Topitura se reia cu apă distilată, precipitatul se filtrează și se spală cu apă distilată pînă la liber de azotat. Bioxidul de platină se usucă în exicator.

Bioxid de seleniu, SeO_2

Bioxidul de seleniu sublimează la 315°C. Este higroscopic.

Prepararea din seleniu : Într-un creuzet de porțelan se încălzesc 50 ml acid azotic concentrat pe baie de nisip și se introduc în porțiuni mici cu atenție cca 30 g seleniu. Înaintea fiecărei adăugări se așteaptă sfîrșitul reacției. Se evaporă apoi sub agitare pînă la sec, se lasă să se răcească și se pulverizează.

Activarea bioxidului de seleniu [1] : Bioxidul de seleniu brut se introduce într-un creuzet de porțelan și se toarnă peste el atîta acid azotic concentrat pînă se formează o masă groasă. Creuzetul se acoperă cu o pîlnie. Prin încălzire pe baie de nisip se evaporă întîi componentele volatile și apoi se sublimă bioxidul de seleniu pe pereții pîlniei. Viteza de sublimare se fixează în așa fel încît să nu se evapore încă bioxid de seleniu prin tubul pîlniei. 40 g bioxid de seleniu sublimă în cca 2,5 ore.

Atenție ! Bioxidul de seleniu poate provoca leziuni ale pielii.

Primul ajutor : Porțiunile atinse de piele se spală cu apă și săpun și apoi cu soluție 4 % de bisulfit de sodiu.

---

[1] „Sinteza combinațiilor organice" — VEB Verlag Technik, Berlin, 1956, vol. 2, p. 115 (trad. din lb. rusă).

Bioxid de sulf

p.f. — 10°C
În 100 g apă se dizolvă la 20°C 10,6 g bioxid de sulf.
Atenție! Bioxidul de sulf irită mucoasele și este toxic în concentrații relativ mai mari. Simptomele se aseamănă cu acelea ale intoxicației cu fosgen. Se folosește filtrul de respirație.
Primul ajutor: vezi fosgen!

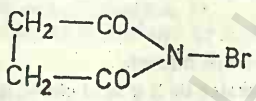
Bisulfit de sodiu (soluție)

Bisulfitul de sodiu tehnic (*soluție*) este o soluție saturată de bisulfit de sodiu și este suficient de pură pentru obținerea produșilor de adiție ai derivaților carbonilici.
Prepararea soluției de bisulfit de sodiu saturată: 1 mol hidroxid de sodiu se dizolvă în 150 ml apă și se introduce sub răcire bioxid de sulf pînă la decolorarea fenolftaleinei sau pînă la consumarea cantității calculate.

Brom, Br_2

p.f. 58°C; *p.t.* — 7,3°C; $D = 3{,}14$
Pentru *uscare* se amestecă cu acid sulfuric concentrat.
Atenție! Bromul este un toxic puternic de respirație. Bromul lichid produce vezicații pe piele chiar și după un contact scurt, iar după o interacțiune mai îndelungată formează ulcerații dureroase și greu vindecabile.
Prim ajutor: Pielea se spală bine cu alcool, apoi cu apă și în final cu soluție apoasă diluată de sodă. Cînd sînt afectate căile respiratorii, acestea se tratează analog ca la clor.

N-Bromsuccinimidă



p.t. 173°C
În literatura anglosaxonă *N*-bromsuccinimida se prescurtează cu NBS.
Preparare[1]: 1,62 moli (160 g) succinimidă se dizolvă într-un amestec de 1,60 moli (64 g) hidroxid de sodiu, 300 g gheață mărunțită și 400 ml apă. Se adaugă apoi dintr-o dată la amestecul de reacție, sub agitare 85 ml brom, răcind din exterior. Agitarea se continuă 1—2 minute, apoi se filtrează precipitatul format. Reziduul de la filtrare se spală cu apă rece pînă la liber de bromură. Se usucă 8 ore pe pentoxid de fosfor fie în exicator la 0,5 mm Hg, fie în pistolul de uscare la 40°C și 10—20 torr. Randamentul este de 75—81%. Produsul este aproximativ 97%.

***terț*-Butoxid de aluminiu, $((CH_3)_3C-O)_3Al$**[2]

Atenție! Aluminiul alcalinizat trebuie să fie întotdeauna acoperit cu un lichid, deoarece la aer se oxidează violent.
Preparare: 1 mol de sîrmă, folie sau gris de aluminiu se alcalinizează într-un pahar cu hidroxid de sodiu 10%. Cînd începe o degajare violentă de hidrogen, se decantează hidroxidul, se spală de 3 ori cu apă și se acoperă aluminiul cu o soluție 20% de clorură de mercur (II). După un minut se decantează, iar suspensia formată se scoate cu apă. Se spală apoi de 3 ori cu metanol și de două ori cu benzen absolut. Se decantează tot benzenul, apoi se introduce aluminiul împreună cu 170 g *terț*-butanol (distilat de pe sodiu) într-un balon de 1 l și se încălzește la reflux (cu tub de clorură de calciu), pînă cînd începe reacția, ce se observă prin apariția unei colorații închise. Se lasă apoi să stea fără să se încălzească. În caz că reacția nu pornește,

[1] după ZIEGLER, K. ș.a., *Liebigs Ann. Chem.*, 551, 109 (1942).
[2] vezi și SCHMIDT, F., BAYER, E., în HOUBEN-WEYL, vol. VI/2, p. 1—70 (1963).

se adaugă 0,2 g clorură de mercur (II) sau 2 g izopropoxid de aluminiu. După cca 15 ore încetează degajarea de hidrogen. Se adaugă 500 ml benzen absolut, se centrifughează și se evaporă la vid. Pentru a elimina urmele de solvent, se încălzește o oră la 100°C. Randament: 85%.

terț-Butoxidul de aluminiu se prelucrează și se păstrează în absența umidității.

Catalizator de cupru-argint pentru dehidrogenarea catalitică a alcoolilor[1])

Preparare: 50 g piatră ponce (respectiv catalizator-contact consumat) se fierb 15 minute în acid azotic concentrat ($D = 1,42$), se spală de 2—3 ori cu apă fierbinte și apoi se impregnează cu soluție 10% de azotat de cupru (30 minute). Se adaugă hidroxid de sodiu $2N$ până la pH = = 11—12, când se precipită hidroxidul de cupru. Se spală cu apă până nu mai este alcalin și apoi se usucă la 100°C. Reducerea se face cu hidrogen la 300—360°C chiar în tubul de contact al instalației de dehidrogenare.

Argintul se aplică prin imersarea contactului astfel obținut în soluție amoniacală 10% de azotat de argint. La sfîrșit se spală contactul brut cu apă până la îndepărtarea amoniacului și se reduce la 300°C în curent de hidrogen.

Cărbune activ

Impurități: Clorură de zinc, derivați ai sulfului.

Purificare: Se încălzește cărbunele activ pulverizat pe baie de apă 2—3 ore cu cantitatea de 4 ori mai mare de acid azotic 20%, se spală cu apă până la liber de acid și se usucă la 100—110°C.

Cianură de potasiu, KCN

Cianura de potasiu se poate înlocui aproape în toate cazurile cu cianura de sodiu mai ieftină (vezi acolo).

Atenție! Pericolul, primul ajutor și distrugerea, vezi la acidul cianhidric.

Cianură de sodiu, NaCN

Atenție! La lucrările cu cianură de sodiu se degajă de multe ori acid cianhidric. Pericolele, primul ajutor și distrugerea resturilor, vezi la acid cianhidric.

Cianură de zinc, $Zn(CN)_2$

În contrast cu cianurile alcaline, cianura de zinc este greu solubilă în apă.

Preparare: Se dizolvă 1 mol cianură de sodiu liberă de carbonat în 60 ml apă și se tratează cu o soluție saturată de 0,55 moli, clorură de zinc în alcool 50%. Cianura de zinc precipitată se filtrează, se spală cu apă rece, alcool și eter și se usucă în exicator.

Atenție! Pericole, prim ajutor și distrugerea resturilor, vezi la acid cianhidric.

Clor, Cl_2

Se dizolvă 1,85 g clor în 100 g apă la 20°C. Clorul atacă cauciucul, tuburile devin casante după scurtă vreme.

Uscare: cu acid sulfuric concentrat

Atenție! Clorul irită foarte puternic plămînii și mucoasele. Fenomenele de intoxicație sînt asemănătoare ca la fosgen. Se folosește filtrul de respirație . . . .

Primul ajutor: vezi fosgen; în cazuri mai puțin grave, ajută inhalarea de vapori de ceai de mușețel sau vapori de alcool etilic care liniștesc accesele de tuse.

---

[1]) După DAVIES, R. R., HODGSON, H.H., *J. Chem. Soc* (London), 1943, 281.

Cloral, CCl_3CHO

p.f. 98°C

Preparare din hidrat de cloral: Hidratul de cloral se agită cu de 4 ori cantitatea de acid sulfuric concentrat cald, stratul de cloral se separă și se distilă.

Cloroform, $CHCl_3$

p.f. 61,2°C; n_D^{20} 1,4455; D_4^{15} 1,4985

Azeotropul cloroform-apă-alcool etilic conține 3,5% apă și 4% alcool etilic și fierbe la 55,5°C. Cloroformul comercial conține alcool etilic ca stabilizator, care leagă fosgenul format prin descompunere.

Pentru *purificare* se agită cu acid sulfuric concentrat, se spală cu apă, se usucă pe clorură de calciu și se distilă. Pentru îndepărtarea cantităților mai mari de fosgen, vezi acolo.

Atenție! Cloroformul nu trebuie să ajungă în contact cu sodiul din cauza pericolului de explozie.

Periclitatea descrisă la tetraclorură de carbon este valabilă și pentru cloroform, însă acesta este mult mai puțin toxic.

Clorură de aluminiu, $AlCl_3$

Sublimă la cca 180°C.

Clorura de aluminiu este foarte sensibilă la umiditate.

Purificare: Clorura de aluminiu ar trebui să sublime fără să lase reziduu. Preparatele proaste se purifică prin sublimare în absența umidității.

Atenție! Clorura de aluminiu arde pielea. În stare uscată reacționează exploziv cu apa.

Clorură de metilen (diclormetan), CH_2Cl_2

p.f. 40°C; n_D^{20} 1,4246; D_4^{15} 1,3348

Azeotropul cu apa fierbe la 38,1°C și conține 98,5% diclor-metan.

Purificare: Clorura de metilen se spală cu acid, hidroxid și apă, se usucă cu carbonat de potasiu și se distilă.

Atenție! Clorura de metilen nu are voie să ajungă în contact cu sodiul metalic din cauza pericolului de explozie.

Clorura de metilen dăunează sistemului nervos. Pentru alte precauții vezi la tetraclorură de carbon.

Clorură de tionil, $SOCl_2$

p.f. 79°C

Clorura de tionil se hidrolizează foarte ușor.

Purificare: Clorura de tionil comercială distilată în prealabil este de obicei suficient de pură pentru toate scopurile. Un produs foarte pur, incolor, se obține prin distilare pe chinolină și ulei de in.

Atenție! Clorura de tionil are acțiune caustică asupra ochilor și mucoaselor, vaporii au miros sufocant.

1,2-Dicloretan, $Cl-CH_2-CH_2-Cl$

p.f. 83,7°C; n_D^{20} 1,4444; D_4 1,253

Azeotropul cu apa fierbe la 72°C și conține 81,5% 1,2-dicloretan.

Purificare și uscare: Se spală cu acid sulfuric concentrat, apoi cu apă și se distilă de pe pentoxid de fosfor.

Atenție ! Limite de explozie ale amestecurilor aer-dicloretan : 6,2—15,9 vol. % dicloretan. Grupă de periclitate I.

1,2-Dicloretanul provoacă tulburări ale ochilor. Alte indicații, vezi la tetraclorură de carbon. Din cauza pericolului de explozie dicloretanul nu trebuie să ajungă în contact cu sodiul.

Dietilenglicol („diglicol"), $HO(CH_2)_2O(CH_2)_2OH$

p.f. 244,3°C ; $p.f._8$ 130°C ; n_D^{20} 1,4475

Diglicolul este miscibil cu apa.

Impurități : Etilenglicol, trietilenglicol.

Pentru *purificare* se fracționează în vid.

Dietilenglicolul se folosește ca lichid în băi de încălzire. Se recomandă acoperirea băii cu un strat de ulei de parafină.

Atenție ! Pentru toxicitate, vezi etilenglicolul !

Dimetilformamidă, $(CH_3)_2N-CHO$

p.f. 153,0°C ; n_D^{25} 1,4269

Dimetilformamida este miscibilă în orice proporție cu majoritatea solvenților organici și apă, și mai dizolvă bine multe din săruri.

Impurități : Dimetilformamida conține de multe ori amine, amoniac, formaldehidă, apă.

Purificare și anhidrizare : 250 g dimetilformamidă se distilă fracționat cu 30 g benzen și 12 g apă. Trece mai întîi benzen, apă, amine și amoniac, apoi se distilă în vid dimetilformamidă foarte pură, care este inodoră și reacționează neutru. Dimetilformamida trebuie ferită de lumină, deoarece se descompune încet în dimetilamină și formaldehidă.

Atenție ! Dimetilformamida este toxică !

Dimetilsulfat, $(CH_3)_2SO_4$

$p.f._{15}$ 76°C ; n_D^{20} 1,3874 ; D_4^{25} 1,321

Dimetilsulfatul este insolubil în apă rece și se hidrolizează foarte încet.

Pentru *purificare* se distilă în vid.

Atenție ! Dimetilsulfatul este foarte toxic. Este resorbit atît prin plămîni cît și prin piele și produce arsuri, spasme și chiar paralizie. Leziuni pulmonare se observă abia după cîteva ore. În experiențe pe animale s-a dovedit a fi cancerigen ! Se manipulează numai sub nișă și cu mănuși !

Primul ajutor : Pielea atinsă se curăță cu amoniac diluat. Hainele atinse trebuiesc îndepărtate imediat.

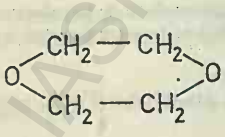
Dimetilsulfoxid, CH_3SOCH_3

$p.f._{12}$ 72°C ; *p.t.* 18,5°C ; n_D^{20} 1,4783

Impurități : Apă, dimetilsulfură, dimetilsulfonă.

Uscare : Se lasă să stea 24 de ore pe o sită moleculară potrivită sau se încălzește timp de 2 ore la reflux cu hidrură de calciu și apoi se distilă la vidul trompei de apă în atmosferă de azot pur și uscat.

Dioxan



p.f. 101°C ; *p.t.* 12°C ; n_D^{20} 1,4224

Dioxanul este miscibil cu apa în orice proporție.

Impurități : Dioxanul conține acid acetic, apă, etilenacetalul aldehidei acetice. Pentru formare de peroxid, vezi dietileter.

BCU IAȘI - FONDUL UNIVERSITAR LIBRARY

Pentru *purificare* se fierbe la reflux timp de 3 ore cu 10% din masa lui de acid clorhidric concentrat, barbotînd în acest timp un curent slab de azot prin lichid. Se separă apoi faza apoasă, dioxanul se agită cu hidroxid de potasiu solid, se filtrează, se tratează cu sodiu și se fierbe o oră la reflux.

După distilare se introduce sîrmă de sodiu.

Atenție! Clasă de periclitate B I. Limitele de explozie ale amestecurilor aer-dioxan: 1,97—25 vol.% dioxan. Grupă de periclitate I.

Etanol, vezi Alcool etilic

Eter etilic (Dietileter), $C_2H_5OC_2H_5$

p.f. 34,6°C; n_D^{20} 1,3527; D_4^{15} 0,7193

La 15°C eterul dizolvă 1,2% apă. Apa dizolvă la 20°C 6,5% eter.

Azeotropul cu apa conține 1,26% apă și fierbe la 34,15°C. Produsul comercial conține cantități variabile de alcool etilic și apă.

Uscare (*anhidrizare*): Eterul absolut se obține prin păstrare timp de mai multe zile pe clorură de calciu, filtrare și introducere de sîrmă de sodiu. Se introduce de atîtea ori sîrmă de sodiu pînă cînd aceasta rămîne curată.

Atenție! La aer sub acțiunea luminii eterul formează ușor peroxizi explozivi (identificare, vezi D.1.6). De aceea se recomandă să se păstreze eterul pe hidroxid de potasiu, care transformă hidroperoxizii formați întîi în săruri insolubile și în plus este și agent de anhidrizare eficient!

Atenție! Clasă de periclitate A I. Limitele de explozie ale amestecurilor aer-eter: 1,2—51 vol. % eter.

Eter de petrol

Amestec de hidrocarburi cu punct de fierbere scăzut, vezi benzina și ligroina.

Purificare: vezi n-Hexan.

Atenție! Clasă de periclitate A I. Amestecurile aer-eter de petrol sînt explozive.

Etilenglicol, $HO—CH_2—CH_2—OH$

p.f.$_{10}$ 92°C; n_D^{20} 1,3406

Impurități: diglicol, triglicol, propilenglicol, apă.

Purificare și uscare: Se distilă în vid, fracția principală, se usucă un timp mai îndelungat pe sulfat de sodiu și se distilă apoi în vid pe o coloană eficientă.

Atenție! Toxicitatea glicolilor se subapreciază de obicei. Provoacă grețuri și vărsături.

Formaldehidă, HCHO

p.f. —21°C

Soluția apoasă de concentrație 30—40% se numește formalină. Ea mai conține și 5—15% metanol.

Prepararea formaldehidei gazoase anhidre: Paraformaldehida se usucă cîteva zile la vid pe pentoxid de fosfor în exicator și se depolimerizează prin distilare uscată. Se încălzește în așa fel, încît să se descompună cca 30 g în 20 de minute.

În sintezele Grignard se folosește cantitatea aproximativ dublu molară de paraformaldehidă, deoarece urmele de apă provoacă o repolimerizare parțială în tuburile care conduc spre vasul de reacție (acestea să fie cît mai scurte și groase).

Tuburile de cauciuc se distrug sub acțiunea formaldehidei.

Atenție! Formalina produce eczeme pe piele. Formaldehida atacă ochii și căile respiratorii.

Fosgen, $COCl_2$

p.f. 7,6°C

Fosgenul este ușor solubil în benzen și toluen, puțin solubil în apă rece. Sub acțiunea apei fierbinți se hidrolizează. Fosgenul are un miros sufocant, caracteristic (miros de fîn putred).

Atenție! Fosgenul este unul dintre gazele cele mai toxice. Fenomenele de intoxicație ca guturai, lipsă de aer și tuse cu eliminare de sînge apar de multe ori numai după cîteva ore. După dispariția fenomenelor de iritație poate să se instaleze o stare fără simptome, în care se formează în cîteva ore un edem pulmonar, care duce la moarte prin stop cardiac. Derivații clorurați se pot piroliza la fosgen. (Atenție la folosirea stingătorilor cu tetraclorură de carbon.) Chiar și în cazuri mai ușoare de intoxicație cu fosgen, trebuie imediat înștiințat medicul.

Primul ajutor: Accidentatul trebuie culcat și transportat numai în stare culcată. Chiar și în cazuri mai ușoare de intoxicație trebuie să stea foarte liniștit. Se recomandă aer curat, sau mai bine administrație de oxigen, respirația artificială fiind interzisă. Accidentatul se învelește în pături pentru a evita subrăcirea.

Fosgenul în exces se absoarbe în hidroxid de sodiu 20%.

Ftalat de anilină (soluție)

0,93 g anilină și 1,66 g acid ftalic se dizolvă în 100 ml butanol saturat cu apă.

Glicerină, $CH_2OH-CHOH-CH_2OH$

p.f. $_{12,5}$ 180°C; *p.f.* 20°C; n_D^{20} 1,4745

Glicerina este higroscopică și miscibilă în orice proporție cu apa și alcoolul, este insolubilă în eter, benzen și cloroform.

Purificare și anhidrizare: prin distilare în vid.

***n*—Hexan, C_6H_{14}**

p.f. 68,7°C; n_D^{20} 1,3751

Purificare și anhidrizare: se scutură de repetate ori cu porțiuni mici de oleum nu prea concentrat, pînă cînd acidul mai este colorat cel mult în galben slab. Apoi se spală cu acid sulfuric concentrat, apă, hidroxid de sodiu 2% și din nou cu apă. După uscare pe hidroxid de potasiu se distilă.

Atenție! Clasă de periclitate A I. Limitele de explozie ale amestecurilor aer-n-hexan: 1,1—8 vol. %.

Hidrat de hidrazină, $NH_2-NH_2 \cdot H_2O$

p.f. 118,5°C

Hidratul de hidrazină este ușor solubil în apă și alcool, insolubil în eter. Este higroscopic.

Prepararea hidratului de hidrazină 85%: Se amestecă 100 g hidrat de hidrazină 30% cu 200 g xilen și se distilă pe o coloană. De la 99°C începînd distilă un amestec azeotrop din xilen și apă, iar la 118—119°C distilă hidratul de hidrazină 85%.

Determinarea conținutului: La titrarea acidimetrică față de metiloranj se consumă un echivalent de acid.

Atenție! Hidratul de hidrazină provoacă arsuri pe piele. Este un toxic al plasmei și produce spasme și leziuni ale cordului.

Primul ajutor: Porțiunile atinse de piele se spală cu acid acetic diluat. Ca antidot se administrează glucoză.

Hidrogen, H_2

Purificare și uscare: Hidrogenul din butelii este de obicei suficient de pur pentru toate scopurile. În cazul hidrogenurilor sensibile se spală hidrogenul cu o soluție saturată de permanganat, pentru a elimina otrăvurile de contact.

Atenție! Limitele de explozie ale amestecurilor de aer-hidrogen: 4—75 vol. % hidrogen. Cînd se desfac autoclavele hidrogenul trebuie evacuat în atmosferă în exterior.

Hidrogen sulfurat, H_2S

p.f. — 0,4°C

Hidrogenul sulfurat care se obține în aparatul Kipp din sulfură de Fe(II), conține o cantitate mare de hidrogen.

Pentru *uscare* acesta se trece peste clorură de calciu.

Atenție! Limitele de explozie ale amestecurilor de aer-hidrogen sulfurat: 4—46 vol.% H_2S. Intoxicații cu cantități mici de hidrogen sulfurat se manifestă prin amețeli, grețuri și cefalee. În concentrații mai mari, gazul provoacă instantaneu pierderi de cunoștință. Mirosul avertizează numai scurt timp și în cazul concentrațiilor mici de hidrogen sulfurat, deoarece nervii olfactivi se anesteziază repede.

Primul ajutor: Accidentatul se transportă la aer curat și se aplică respirație artificială.

Hidrură de litiu-aluminiu, $LiAlH_4$

Solvenți potriviți pentru reduceri cu $LiAlH_4$ sînt dietileterul, tetrahidrofuranul, N-metilmorfolina. Dacă hidrura de litiu-aluminiu nu se dizolvă complet, se folosește suspensia ei. Solvenții trebuie să fie anhidri și lipsiți de peroxizi!

După efectuarea unei reduceri se descompune *excesul de $LiAlH_4$* prin adăugare de apă (cu precauție). În cazul unor cantități mai mari se adaugă mai bine acetat pînă cînd se consumă toată hidrura de litiu-aluminiu și apoi se precipită hidroxidul de aluminiu cu cantitatea necesară de apă.

Atenție! Hidrura de litiu-aluminiu reacționează foarte violent cu apă și se poate autoaprinde. În cazul reacțiilor cu hidrură de litiu-aluminiu trebuie agitat numai cu motoare protejate contra exploziei, iar hidrogenul trebuie eliminat.

Hidrură de sodiu

Atenție! Trebuie ferită de orice umezeală. A nu se atinge hidrura de sodiu cu mîinile!

1 mol sodiu și 500 ml ciclohexan uscat se încălzesc într-o autoclavă cu agitare magnetică (autoclavele de scuturare sînt mai puțin potrivite) cu hidrogen (200 at) timp de 12 ore la 200°C. Se lasă să se răcească sub agitare continuă și se utilizează suspensia de hidrură de sodiu formată.

Ligroină

Amestec de hidrocarburi, vezi benzină și eter de petrol.

Purificare: vezi *n*-Hexan

Atenție! Clasă de periclitate AI. Amestecurile de aer-ligroină sînt explozive!

Metanol, CH_3OH

p.f. 64,7°C; n_D^{20} 1,3286

Anhidrizare: Se introduc 5 g span de magneziu pe litru de metanol, iar după încetarea reacției se fierbe 2 — 3 ore la reflux și se distilă. Dacă conținutul de apă a metanolului este > 1%, magneziul nu reacționează. În acest caz se tratează puțin magneziu cu metanol pur și acest amestec se adaugă la cantitatea principală atunci cînd a început formarea de metoxid. Rezultă în acest caz un consum mai mare de magneziu.

Atenție! Clasă de periclitate B I. Limitele de explozie pentru amestecurile aer-metanol: 5,5—36,5 vol.% metanol. Grupă de periclitate I.

Metanolul provoacă stări de amețeală, spasme cardiace, leziuni ale sistemului nervos și orbire.

Mercur

D_4^{20} 13,55; presiunea de vapori la 20°C $1{,}22 \cdot 10^{-3}$ torr

Pentru *purificare* se filtrează mercurul printr-un filtru conic de hîrtie care a fost găurit la vîrf cu un ac. Se lasă apoi să picure prin acid azotic diluat și de mai multe ori prin apă. Pentru îndepărtarea urmelor de apă se mai filtrează încă o dată.

Atenție! Mercurul și sărurile sale sînt foarte toxice (toxice din categoria I lt. legea toxicității). Simptomele tipice ale unei intoxicații cu mercur sînt de ex. secreție salivară bogată, ulcerații pe gingii, pierderea capacității de concentrație. În toate lucrările în care se transvazează mercur sau se poate vărsa mercur, se folosește întotdeauna un vas în formă de vană (de ex. o cuvă de developare), în care se poate prinde mercurul eventual vărsat. Dacă totuși se varsă mercur, acesta se adună cu o pipetă de mercur. În crăpăturile meselor și podelelor în care s-ar putea găsi mercur, se presară praf de sulf sau amestec cărbune-iod. Picături minuscule de mercur se adună prin atingere cu o sîrmă de cupru care a fost în prealabil umectată cu acid azotic și amalgamat.

Împotriva mercurului se folosește filtrul de respirație.

Primul ajutor: în cazul intoxicațiilor cu combinații solubile de mercur: se administrează proteine; de ex. ouă crude și se provoacă vomă.

Nichel Raney

Prepararea nichelului Raney alcalin, foarte activ (Nichel Urushibara): într-un vas cît mai mare (5 l sau și mai mare) se suspendă 50 g aliaj pulverizat de Al-Ni (cu conținut de 30—50% Ni) în 500 ml apă. Se adaugă apoi rapid hidroxid de sodiu solid fără răcire în așa fel încît spuma să nu se reverse.

Atenție! Reacția aceasta foarte violentă are o perioadă de inducție de 1/2—1 minut. Amestecul începe să fiarbă puternic. Dacă prin adaos nou de hidroxid de sodiu nu mai are loc reacția (consumîndu-se cca 80 g), se lasă să stea 10 minute și apoi se menține 1/2 oră pe baia de apă la 70°C. Nichelul se depune spongios la fund, stratul apos se decantează și apoi se spală contactul de 2—3 ori cu apă, iar apoi de 2—3 ori cu solventul folosit la hidrogenare prin agitare și decantare. Dacă solventul nu este miscibil cu apa, se folosește un lichid de spălare intermediar potrivit.

Catalizatorul se poate păstra un timp sub solvent, este însă recomandabil să se prepare întotdeauna nemijlocit înainte de folosire, deoarece prin depozitare are loc o scădere puternică a activității.

Nichel Raney *neutru* se obține prin spălarea bună a catalizatorului preparat în modul descris mai sus. Prin aceasta are loc o pierdere mare de activitate (activitate W 2).

O *dezactivare* avansată a *nichelului Raney* se obține prin spălarea cu acid acetic 0,1%. Acest catalizator nu mai atacă grupele carbonilice.

Atenție! Catalizatorul uscat este autoinflamabil. Filtrul cu nichel Raney nu se aruncă la coș!

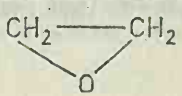
Pentru *distrugerea* resturilor de nichel Raney, acestea se ard pe hîrtie de filtru într-un loc potrivit; oxidul de nichel rămas se colectează pentru prelucrare.

Oleum

Oleum este o soluție de trioxid de sulf în acid sulfuric. Pentru un conținut de cca 0—40% și 69—70% SO_3, oleumul este lichid.

Atenție! Oleumul este mult mai caustic decît majoritatea acizilor. Nu trebuie diluat cu apă, ci numai cu acid sulfuric concentrat.

Oxid de etilenă (etilenoxid)



p.f. 10,7°C

Oxidul de etilenă se livrează în butelii de oțel.

Atenție! Limitele de explozie ale amestecurilor de aer-oxid de etilenă: 3—80 vol.% oxid de etilenă. Sub acțiunea alcaliilor are loc o polimerizare cu explozie.

---

[1] Scara de activitate, vezi ADKINS, H. ș.a., „Org Syntheses", Coll. Vol. III, 180 (1955).

Oxidul de etilenă posedă 1/10 din toxicitatea acidului cianhidric. Prin contactul cu pielea apar după cîteva ore vezicații cu descompunere ulterioară a țesutului care se vindecă foarte greu. După inhalare de cantități mici, apar secreții bogate în gură și nas, vărsături îndelungate, diaree și stări de agitație. Concentrații ridicate provoacă fenomene narcotice și provoacă tulburări ale circulației sanguine. Pot apărea leziuni ale cordului, ficatului și a rinichilor.

Prim ajutor: Hainele atinse se îndepărtează imediat, pielea se spală bine. Se administrează aer curat, sau mai bine oxigen și se ține intoxicatul la căldură. Se transportă numai în poziția culcat.

Oxizi de azot

Oxizii de azot se formează deseori în operațiile cu acid azotic (vezi acolo).

Atenție! Oxizii de azot sînt foarte toxici chiar și în cantități mici. Apar imediat fenomene de iritație a căilor respiratorii și a ochilor precum și ameteli, cefalee. Iritațiile dispar după 1/4—1 oră, pentru a apărea din nou peste 2 ore pînă la cîteva zile cu accese de tuse (secreție spumoasă, roșie) și respirație anevoioasă. S-a format un edem pulmonar, care constituie pe lîngă modificări sangvine (methemoglobinemie) și un pericol acut. La accidente de inhalare a oxizilor de azot trebuie înștiințat în orice caz medicul.

Se folosește filtrul de respirație.

Prim ajutor: vezi fosgen.

Paladiu/cărbune animal

a) *Pentru dehidrogenare* [1])

Se fierbe un amestec de 2,5 g clorură de paladiu, 25 ml apă distilată și 2,1 ml acid clorhidric concentrat, pînă se formează o soluție clară (cca 2 ore), se răcește cu amestec de gheață-sare și se adaugă sub agitare 25 ml formalină 40%, 10 g oxid de magneziu p.a. și 15 g cărbune activ purificat (vezi acolo), apoi se tratează cu o soluție de 25 g hidroxid de potasiu în 25 ml apă distilată sub agitare și răcire. Temperatura nu are voie să depășească 5°C. Se spală întîi catalizatorul prin 7 decantări cu apă distilată și la sfîrșit se spală pe o frită cu 1 litru apă distilată fierbinte. Masa nu se filtrează chiar pînă la uscat, ci se formează într-o presă pastile cilindrice mici (lungime 3—4 mm) și se usucă la 90°C.

Cînd nu există o presă, se poate proceda în felul următor: Un tub de sticlă subțire se lumple cu masa umedă de catalizator. Se presează apoi bine masa în tub cu o baghetă, se mpinge cilindrul afară, se taie și se usucă ca mai sus.

b) *Pentru hidrogenare* [2])

Se fierb 2,5 g clorură de paladiu, 6 ml acid clorhidric p.a. și 15 ml apă la reflux, pînă cînd se formează o soluție clară (cca 2 ore), se diluează cu 43 ml apă și se toarnă pe 28 g cărbune activ purificat (vezi acolo), care se află într-un creuzet de porțelan cu fund plat. Se evaporă întreaga masă pe baia de apă și se usucă în etuvă la 100°C. Masa pulverizată se păstrează într-o sticlă bine închisă. Acest catalizator se poate folosi direct, în caz că acidul clorhidric format la hidrogenare nu deranjează. În caz contrar se procedează după cum urmează: cantitatea necesară de clorură de paladiu pe cărbune activ se hidrogenează în solventul dorit pînă la preluarea totală de hidrogen. Se filtrează pe o frită de sticlă, se spală cu același solvent pînă la liber de acid clorhidric și se folosește catalizatorul umed pentru hidrogenare.

Atenție! Catalizatorul redus este piroforic! Se păstrează întotdeauna sub solvent respectiv în stare umedă! Catalizatorul uzat se colectează pentru recuperare.

***n*-Pentan C_5H_{12}**

p.f. 36°C; n_D^{20} 1,3577

Purificare: vezi *n*-Hexan

Atenție! Clasă de periclitate A I. Limitele de explozie ale amestecurilor aer-n-pentan: 1,35—8 vol. % *n*-pentan.

---

[1]) După ANDERSON, A. G., *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 4985 (1953).

[2]) după MOZINGO, R., *Org. Syntheses*, **26**, 78 (1946).

Peroxid de benzoil, $C_6H_5-CO-OO-COC_6H_5$

p.t. = 107°C

Pentru *purificare* se dizolvă peroxidul de benzoil în puțin cloroform rece și se precipită cu metanol. Produsul comercial umed se usucă în exicatorul de vid pe pentoxid de fosfor.

Atenție! Pericol de explozie! Peroxidul de benzoil nu trebuie recristalizat la cald. Punctul de topire se determină numai în cazuri excepționale!

Peroxid de di-*terț*-butil [1]

p.f.$_{41}$ 30°C

Preparare: Se picură sub agitare puternică la −2 până la −8°C, 1 mol apă oxigenată 27% și 4 moli acid sulfuric concentrat la un amestec de 3 moli terț-butanol și 1 mol acid sulfuric 70%, timp de 90 de minute. Se mai agită apoi încă 3 ore. Se separă faza organică, se spală cu 60 ml apă, de trei ori cu 60 ml hidroxid de sodiu 30% și la sfîrșit încă de 3 ori cu 15 ml apă.

După ce se usucă pe sulfat de magneziu, peroxidul poate fi utilizat direct la inițierea reacțiilor radicalice.

Atenție! Pentru pericolul manipulării combinațiilor peroxidice, vezi D.1.6.

Piridină, C_5H_5N

p.f. 115,6°C; n_D^{20} 1,5100

Piridina este higroscopică și miscibilă în orice proporție cu apa, alcoolul și eterul. Azeotropul cu apa fierbe la 94°C și conține 57% piridină.

Purificare și uscare: Se usucă pe hidroxid de potasiu, se distilă pe o coloană eficientă și se folosește fracția, care trece la 114—116°C.

Purificare pentru hidrogenare: 500 g piridină pură tehnică se preusucă 24 de ore pe hidroxid de potasiu, se decantează de pe agentul de anhidrizare și se distilă. Apoi se adaugă 15 g anilină proaspăt distilată și în porțiuni mici 5 g amidură de sodiu fin pulverizată, pură sub agitare bună (balon cu 3 gîturi, prevăzut cu agitator și refrigerent de reflux cu tub de clorură de calciu). După ce s-a adăugat toată amidura de sodiu, se încălzește tot sub agitare pe baia de apa, pînă cînd nu se mai observă degajare de amoniac. Se distilă din reziduu, acesta din urmă se distruge cu alcool. Distilatul se încălzește 1 oră cu 10 ml acid fosforic anhidru la reflux și apoi se distilă pe o coloană.

Atenție! Clasă de periclitate BI. Limitele de explozie ale amestecurilor aer-piridină: 1,8—12,5 vol. % piridină.

Piridina produce eczeme pe piele. Vaporii de piridină inhalați provoacă stare generală proastă, crampe stomacale și leziuni ale sistemului nervos.

Platină/cărbune activ (10%)

Un amestec de 4,5 g cărbune activ pur, pulverizat, 0,5 g platină sub formă de acid cloroplatinic și 30 ml apă se neutralizează cu soluție de bicarbonat de sodiu, se încălzește la 80°C și se tratează încet sub agitare cu 3 ml de soluție de formalină. Prin adăugare concomitentă de bicarbonat de sodiu se menține soluția tot timpul slab alcalină. După 2 ore se lasă să se răcească, se filtrează, se spală bine și se usucă la aer.

Potasiu metalic

Atenție! Potasiul metalic se poate autoaprinde la aer, trebuie tăiat numai sub solvenți inerți (ochelari de protecție!). Resturile se distrug imediat și cu precauție folosind terț-butanol. În caz că se aprinde alcoolul, se acoperă vasul cu o placă de azbest. Apa și alcoolii inferiori trebuie ținuți departe!

[1] după MILAS, N. A.; SURGENOR, D., *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 205 (1946).

Izopropoxid de aluminiu, $[(CH_3)_2CH-O]_3Al$

p.f.$_7$ 130—140°C ; *p.t.* = 118°C

Preparare : Într-un balon de 1 l cu refrigerent eficient de reflux și tub de clorură de calciu se tratează 1 mol de sîrmă sau folie de aluminiu cu 300 ml izopropanol absolut [1] și 0,5 g clorură de mercur și amestecul se încălzește la reflux. Cînd începe fierberea se adaugă 2 ml tetraclorură de carbon prin refrigerent și se continuă încălzirea pînă cînd începe o degajare bruscă de hidrogen. Se îndepărtează sursa de încălzire, uneori trebuie chiar răcit. După ce se oprește reacția principală, se fierbe mai departe pînă cînd se dizolvă tot aluminiul (cca 6—12 ore). Se îndepărtează solventul, iar reziduul se distilă în vid folosindu-se un refrigerent de aer. De obicei produsul se întărește abia după 1—2 zile. Randament : 90—95%.

Pentru reducerea Meerwein-Ponndorf-Verley se folosește deseori o soluție 1 M în izopropanol absolut, care se păstrează într-o sticlă cu dop etanșat cu parafină.

Rășini schimbătoare de ioni

Rășinile schimbătoare de ioni sînt mase plastice insolubile conținînd grupe acide sau bazice disociabile (acizi sulfonici, carboxilici respectiv derivați de amoniu). Gruparea ionică legată de rășină poate fi înlocuită, de ex. :

$$[\text{Rășină}-SO_3]^{\ominus}H^{\oplus} + Na^{\oplus} \rightarrow [\text{Rășină}-SO_3]^{\ominus}Na^{\oplus} + H^{\oplus}$$

Referitor la diferite feluri de rășini și denumirile comerciale, vezi HOUBEN-WEYL, vol. I/1, p. 528 (1958), pentru cele indigene documentațiile Combinatului Chimic Victoria.

Încărcarea unui schimbător de cation cu ioni de hidrogen se va demonstra pe exemplul rășinii fenolsulfonice puternic acidă : Vionit A-11 : Într-o coloană cromatografică se introduce lutii puțină apă, apoi 5 g schimbător de ioni. Coloana să fie umplută pînă la cca 3/4 din înălțimea ei cu Vionit A—11. Se lasă să se scurgă apa pînă la suprafața schimbătorului și apoi se trec prin coloană 150 ml acid clorhidric p.a. cca 1N. Cu robinetul de la capătul de jos al coloanei se asigură un debit de cca 5 ml/minut. După ce s-a trecut acidul, se trece apă distilată prin coloană pînă cînd lichidul este complet neutru. Schimbătorul umed se poate folosi direct.

Reactiv de azotat de ceriu și amoniu

Preparare : 1 g azotat de ceriu și amoniu $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ se dizolvă în 2,5 ml acid azotic 2N. Dizolvarea se poate accelera prin ușoară încălzire. După răcire, reactivul este bun pentru utilizare.

Reactiv Denigès

Se dizolvă 5 g oxid de mercur și 20 ml acid sulfuric concentrat în 100 ml apă.

Reactiv Fehling

Preparare : Soluția I conține 1,73 g sulfat de cupru cristalizat în 25 ml apă. Soluția II conține în aceeași cantitate de apă, 8,5 g sare Seignette și 2,5 g hidroxid de sodiu. Înainte de întrebuințare se amestecă volume egale din cele două soluții.

Reactiv Lukas

Preparare : 0,5 moli clorură de zinc anhidră se dizolvă sub agitare în 0,5 moli acid clorhidric concentrat.

---

[1] Izopropanol comercial se distilă pe 5% — masă de sodiu.

Reactiv N—CN

Se prepară un amestec din 50 ml soluție 0,2 % de ninhidrină în alcool etilic absolut, 10 ml acid acetic glacial și 2 ml 2, 4, 6-colidină (soluție I) și o soluție de trihidrat de azotat de cupric 1 % (soluție II).

Pentru stropirea hîrtiei cromatografice se amestecă soluțiile I și II în proporție de 25 : 1 și se folosește imediat.

Reactiv Schiff

Preparare: se prepară o soluție apoasă 0,025 % de fucsină și se decolorează prin barbotare de bioxid de sulf. (A se evita excesul de bioxid de sulf.)

Reactiv Tollens

Preparare: Se dizolvă 1 g azotat de argint în 100 ml apă și se păstrează la rece. Înainte de folosire se amestecă o cantitate mică din această soluție cu același volum dintr-o soluție de 1 g hidroxid de sodiu în 10 ml apă și se dizolvă oxidul de argint precipitat prin adăugare de amoniac concentrat.

Atenție! Resturile de reactiv se aruncă imediat. Prin ședere se formează un argint detonant.

Sodiu metalic

p.t. 97,7°C ; n_D^{20} 0,97

Pentru *prepararea* suspensiilor de sodiu în toluen respectiv xilen, vezi p. 584.

Atenție! La toate operațiile cu sodiu metalic este obligatorie folosirea ochelarilor de protecție. Amestecurile de reacție, care conțin sodiu metalic, nu trebuie încălzite pe băi de apă.

Distrugerea resturilor: Resturile de sodiu se introduc în porțiuni mici într-o cantitate suficient de mare de metanol.

Stearat de cobalt

6 g acid stearic se dizolvă în 20 ml alcool absolut la 60°C și se neutralizează cu hidroxid de sodiu 2N față de fenolftaleină (hidroxidul să fie liber de carbonat). Gelul format se încălzește, iar soluția se introduce încet sub agitare puternică într-o soluție fierbinte de 2,8 g $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ în 20 ml alcool 50 %. Se spală întîi bine cu apă, apoi cu alcool și acetonă. După presare se usucă la 100°C și apoi se pulverizează.

Tetraclorură de carbon, CCl_4

p.f. 76,8°C ; n_D^{20} 1,4603

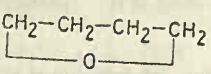
Azeotropul cu apa fierbe la 66°C și conține 95,9 % tetraclorură de carbon. Amestecul ternar azeotrop cu apa (4,3 %) și etanol (9,7 %) fierbe la 61,8°C.

Purificare și uscare: De obicei este suficientă distilarea. Apa se îndepărtează ca azeotrop, iar primele părți din distilat se aruncă. Pentru pretenții mai mari se fierbe 18 ore pe pentoxid de fosfor la reflux și se distilă pe o coloană.

Atenție! Grupă de periclitate I. Tetraclorura de carbon are acțiune narcotică, produce cefalee, crampe și eczeme. Aceste simptome apar mai mult sau mai puțin accentuat la toate intoxicațiile cu hidrocarburi clorurate. Trebuie ținut seama că aceste combinații produc leziuni ale ficatului și rinichilor.

Tetraclorura de carbon, nu trebuie uscată pe sodiu, pericol de explozie!

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tetrahidrofuran 

p.f. 65,4°C ; n_D^{20} 1,4070

Tetrahidrofuranul este miscibil cu apa. Azeotropul cu apa fierbe la 63,2°C și conține 94,6 % tetrahidrofuran.

Purificare : vezi Dioxan. După încălzire cu acid clorhidric aici nu apare o separare de faze ; hidroxidul de potasiu se adaugă imediat.

Tetrahidrofuranul se păstrează pe hidroxid de potasiu solid.

Atenție ! Clasă de periclitate B I, grupă de periclitate I. Formarea de peroxid decurge, în esență mai rapid decît la dietileter (vezi alcool). Tetrahidrofuranul cu conținut de peroxid nu se tratează cu hidroxid de potasiu, vezi Org. Syntheses, 46, 105 (1966).

Toluen, $C_6H_5-CH_3$

p.f. 110,8°C ; n_D^{20} 1,4969

Azeotropul cu apa fierbe la 84,1°C și conține 81,4 % toluen.

Anhidrizare : vezi Benzen

Atenție ! Clasă de periclitate A I. Limitele de explozie ale amestecurilor aer-toluen : 1,27—7 vol. % toluen. Grupă de periclitate : II.

Fenomene de intoxicație, vezi benzen.

Tricloretilenă, $ClCH=CCl_2$

p.f. 87,2°C ; n_D^{20} 1,4778 ; D_4^{20} 1,462

Azeotropul cu apă fierbe la 73,6°C și conține 94,6 % tricloretilenă.

Impurități : Prin autooxidare se adună în tricloretilenă substanțe foarte toxice, cum ar fi acid clorhidric, monoxid de carbon și fosgen.

Purificare și uscare : Se agită întîi cu carbonat de potasiu, apoi cu apă, se usucă pe clorură de calciu și se distilă pe o coloană.

Atenție ! Grupă de periclitate I. Vaporii pot provoca narcoză. Alte indicații, vezi la tetraclorură de cabon.

Tricloretilena nu trebuie uscată pe sodiu, pericol de explozie !

Trietilenglicol („triglicol“) $HO(CH_2)_2O(CH_2)_2O(CH_2)_2OH$

p.f. 287°C ; $p.f._{14}$ 165°C

vezi dietilenglicol.

Unsoarea Kapsenberg

Această unsoare este liberă de grăsime și stabilă la eter.

Preparare : La 160°C se introduce sub agitare amidon solubil în glicerină, pînă se atinge consistența dorită. Verificarea se face cu o picătură răcită.

Xilen

Xilenul comercial constituie un amestec de 3 xileni izomeri.

p.f. 136—144°C.

Azeotropul cu apa fierbe la 92°C și conține 64,2% xilen.

Simptomele de intoxicație, vezi la benzen.

BCU IAȘI / CENTRALA UNIVERSITARĂ

Indicații bibliografice

Pentru proprietățile și purificarea solvenților

I. Pogany și M. Banciu, „Tehnica experimentală în chimia organică", Editura științifică și enciclopedică, București, 1977.
W. Bunge, în HOUBEN-WEYL „Methoden de organischen Chemie", G. Thieme Stuttgart, 1959, vol. I/2, p. 765—868.
A. Weissberger (Editor) „Technique of Organic Chemistry", Interscience, New York, 1955, vol. 7.
D. Săndulescu (Coordonator) „Manualul Inginerului Chimist", vol. I, ed. Tehnică, București, 1972.
L. Fieser și M. Fieser, „Reagents for Organic Syntheses", J. Wiley, New York, 1967.

Pentru toxicitatea chimicalelor și măsuri de protecția muncii

K. Rimbach, „Arbeitsschutz beim Umgang mit chemischen Stoffen", Berlin, 1958.
K. Blumrich, H. Schwarz și A. Wingler, în HOUBEN-WEYL „Methoden der organischen Chemie", G. Thieme Stuttgart, 1953, vol. I/2, p. 891—934.
G. Ludewig și K. H. Lohs, „Akute Vergiftungen", VEB Gustav Fischer-Verlag Jena, 1966.
I. Pogany și M. Banciu, „Tehnica experimentală în chimia organică", Ed. științifică și enciclopedică, București 1973, cap. 21 și bibliografia de acolo.
N. I. Ioanid „Toxicologie", Ed. didactică și pedagogică, București, 1965.
M. I. Ch., „Norme departamentale de protecția muncii", București, 1968.

46—c. 826 56

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

G. Toxicitatea celor mai importante substanţe

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Practica de zi cu zi dovedește că din nefericire avem cunoștințe insuficiente despre toxicitatea substanțelor de laborator din care cauză pericolul real este de regulă subapreciat.

Noțiunea de otravă nu este absolută, deoarece gradul de toxicitate față de organism depinde de o serie de factori care la rîndul lor se influențează reciproc. Pe lîngă natura chimică a otrăvii, de importanță majoră sînt cantitățile de otravă, calea pe care a ajuns în organism (de ex. inhalare, ingerare, absorbite prin piele etc.), starea de agregare (de ex. praf, granulat, cristalin, dizolvat, suspendat etc.), eventuale substanțe însoțitoare, care pot să aibă acțiune aditivă sau de potențare și, în fine, este hotărîtoare și starea fizică și psihică a accidentatului.

Bineînțeles, că este hotărîtor pentru acțiunea toxicului, timpul în care se recunoaște otrăvirea și *ce* măsuri s-au luat. O acționare rapidă și corectă poate fi salvatoare în foarte multe cazuri.

Datele din literatură despre toxicitatea unei substanțe se referă în majoritatea cazurilor la o anumită specie de animal experimental și sînt legate de condiții speciale de experimentare (de ex. doza letală pentru 50% din animalele folosite, timp de 30 de zile prin administrare intravenoasă, subcutanată sau intraperitoneală a otrăvii dizolvate în apă sau ulei). Extrapolarea acestor date de toxicitate la alte specii de animale și în primul rînd la om este de multe ori dificilă sau chiar imposibilă.

Plecînd de la experiențe de laborator și industrie completate prin studii experimentale pe diferite specii de animale și bazate pe o comparație vastă a rezultatelor medicale și chimice, s-au alcătuit valori standard pentru periclitatea celor mai importante chimicale de laborator și produși chimici industriali (valori CMA). Prin valoare CMA se înțelege *concentrația maximă admisă la locul de muncă* care este suportabilă într-un timp de lucru de 8 ore, pe interval de săptămîni, luni și chiar ani fără ca să apară o leziune semnificativă a organismului uman. Valorile date sînt standardizate pentru RDG. În SUA și URSS sînt valabile valori similare respectiv ușor diferite.

Toxicitatea unor importante chimicale de laborator[1])

Substanță	Doza toxică acută		Valori CMA
Acetaldehidă	șobolan, or	1930	100
	p.i.	37	
Acetat de etil	șobolan, or	5620	1400
Acetilenă	șobolan, p.i.	947 (DL_{100})	—
Acetonă	șobolan, or	9750	1000
	p.i.	300	
Acetilcolina. HCl	șobolan, or	2500	—
Acid acetic	șobolan, or	3300	25
Acid cloracetic	șobolan, or	76	—
Acid clorhidric	iepure, p.i.	2...4 (DL_{100})	10
Acid fluoracetic	șobolan, or	2,5	0,2
Acid *o*-ftalic	șobolan, or	8000	—
Acroleină	șobolan, or	46	1,5
Alcool alilic	șobolan, or	64	5
Alcool benzilic	șobolan, or	3100	—
Alcool *n*-butilic	șobolan, or	4360	200
Alcool *sec*-butilic	șobolan, or	6480	—
Alcool *terț*-butilic	șobolan, or	3500	—
Alcool *n*-propilic	șobolan, or	1870	200
Alcool *i*-propilic	șobolan, or	5840	800
	p.i.	40	
Amoniac	pisică, or	250 (DL_{100})	50
Anhidridă acetică	șobolan, or	1780	20
Anilină	pisică, or	200 (DL_{100})	10
Atropină	șobolan, or	750	—
Azidă de sodiu	șobolan, or	50 (DL_{100})	—
Benzen	șobolan, or	5700	50
	p.i.	51	
Bromură de metil	șobolan, p.i.	20 (DL_{100})	50
Chinină	șobolan, or	500	—
Chinolină	șobolan, or	460	—
Cianură de potasiu	șobolan, or	10	—
	p.i.	0,2 (pentru HCN)	
Ciclohexan	iepure, or	5500	1400
Ciclohexanol	șobolan, or	2000	200
Clor	șobolan, p.i.	1	3
Cloroform	șobolan, or	2180	200
Clorură de calciu	șobolan, or	4000	—
Clorură de mercur	șobolan, or	37	—
o-Crezol	șobolan, or	1350	20
m-Crezol	șobolan, or	2020	20
p-Crezol	șobolan, or	1800	20
Dietilenglicol	șobolan, or	16980	—
Dimetilformamidă	șobolan, or	3700	60
2,4-Dinitro-fenol	șobolan, or	30	1
Dioxan	șobolan, or	6000	200
	p.i.	20	
Etanol	șobolan, or	13660	1000
	p.i.	60	
Eter etilic	șobolan, p.i.	300	500
Etilenclorhidrină	șobolan, or	95	16
	p.i.	0,1	

[1]) Explicarea prescurtărilor: or = oral (valori în mg/kg); p.i. = per inhalationen (valori în mg/l aer). Cînd nu se indică nimic special, atunci valorile or și p.i. se referă la doza letală 50% (DL_{50}); adică 50% din animalele experimentale folosite mor într-un interval de timp dat (de ex. 12 ore, 30 de zile etc.). Valorile CMA sînt exprimate în mg/m³.

BCU IAȘI / CENTRU UNIVERSITY LIBRARY

Substanță	Doză toxică acută		Valori CMA
Etilendiamină	șobolan, or	1160	30
Etilenglicol	șobolan, or	7330	—
Fenol	șobolan, or	530	20
p-Fenilen-diamină	iepure, or	250	0,1
Fenilhidrazină	iepure, or	500 (DL_{100})	15
Fenilhidroxilamină	iepure, or	20	—
Formaldehidă	șobolan, or	800	5
	p.i.	1	
Fosfor (galben)	iepure, or	10	0,1
Fosgen	șobolan, p.i.	0,2	0,5
Hidrazină	șobolan, p.i.	200	0,1
Hidrochinonă	șobolan, or	320	—
Hidrogen sulfurat	șobolan, p.i.	1,5 (DL_{100})	25
Izochinolină	șobolan, or	350	—
Metanol	șobolan, or	12880	50
	p.i.	200 (DL_{100})	
Mercur (metalic)	șobolan, or	20...100	0,1
α- și β-Naftol	pisică, or	150 (DL_{100})	
Nitrobenzen	șobolan, or	500	5
Oxid de carbon	ciine, p.i.	40 (DL_{100})	55
Piridină	șobolan, or	1580	10
	p.i.	12 (DL_{100})	
Polietilenglicol	șobolan, or	29000	—
Polipropilenglicol	șobolan, or	2900	—
Sulfat de dietil	șobolan, or	880	—
Sulfat de dimetil	șobolan, or	440	5
Sulfură de carbon	șobolan, or	300	30
Tetraclorură de carbon	șobolan, or	7500	50
	p.i.	150	
Tetrahidrofuran	șoarece, p.i.	65	200
Trioxid de arsen	șobolan, or	138	0,5

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Privire generală asupra metodelor uzuale pentru prepararea celor mai importante clase de combinaţii (Registru de metode)[1)]

[1)] S-a preconizat prezentarea claselor de substanţe organice după sistematizarea funcţională (vezi: C.D. NENIŢESCU, „Chimie organică", vol. I şi II, ediţia a VII-a, Ed. did. şi ped., Bucureşti, 1974 şi 1976.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Alcani

1. Prin reducerea:
   alchenelor 309, 313
   derivaților halogenați 362
   cetonelor prin ditiolani 431, 474
   aldehidelor și cetonelor cu amalgam de zinc (Clemmensen) 483
   aldehidelor și cetonelor prin intermediul hidrazonelor (Wolff-Kijner) 483
   acizilor carboxilici pe cale electrolitică (Kolbe) 173
2. Din compuși Grignard
   cu derivați halogenați (Wurtz) 545
   cu combinații cu hidrogen activ 545
3. Prin polimerizare 301, 302, 303
4. *Ciclopropani* și *ciclopropene* prin adiția carbenelor la alchene și alchine 598, 599
5. Din organoborani 287
6. Prin ciclooligomerizare 311

Alchene

1. Prin deshidratarea alcoolilor:
   acidă 241, 250, 257
   catalitică 225, 253
2. Prin dehidrohalogenarea halogenurilor de alchil 241, 257
   Detosilarea tosilaților 241, 251, 260
3. Prin dehidrogenarea alcanilor 404
4. Prin piroliza xantogenaților (eliminarea Ciugaev) a esterilor acetici 262, 264
5. Prin eliminarea trialchilaminelor din baze cuaternare de amoniu (eliminarea Hofmann) 226, 260
6. Prin reacția Wittig 432
7. Alchene și alcani prin transpoziție Wagner-Meerwein 612
8. Prin sinteze dien (Diels-Alder) 305
9. Prin cicloadiție 303
10. Prin izomerizare 314

Alchine

1. Din derivați dihalogenați 247, 258, 260, 279
2. *Etinilcarbinoli* prin adiția acetilenei la aldehide sau cetone (etinilare) 492

Aromatice

1. Prin dehidrogenarea hidroaromaticelor 405, 407, 409
2. Prin reducerea sărurilor de diazoniu 581
3. Prin alchilarea aromaticelor cu halogenuri de alchil, alchiltosilați, alcooli sau alchene (alchilarea Friedel-Crafts) 344, 359
4. *Diarili* prin reacție Gomberg-Bachmann 584
5. *Derivați difenilmetanici* din hidrocarburi aromatice și cetone 362, 363

Derivați halogenați

1. Prin adiția halogenilor la alchene și alchine 278, 279, 299
2. Prin adiția acizilor hidrohalogenați la alchene 274, 298
3. Prin adiția polihalogenalcanilor la alchene 298
4. Prin halogenarea hidrocarburilor 176, 180, 184
   cu clorură de sulfuril 182
   cu *N*-bromsuccinimidă 186
5. Halogenuri de alchil din alcooli și acizi hidrohalogenați din alcooli cu halogenuri anorganice de acizi 206, 208
6. Halogenuri de alchil prin schimb de halogen (Finkelstein), fluoruri prin reacția alchiltosilaților cu fluorură de potasiu 230, 231
7. Halogenuri de alchil prin scindare de eter cu hidracizi 213
8. Aromatici, prin halogenarea hidrocarburilor aromatice cu
   halogeni moleculari 299
   în prezență de perclorat de argint 341
   cu acizi hipohalogenați 341
   din săruri de diazoniu (Sandmeyer) 584
   derivați fluorurați prin tetrafluoroborat de diazoniu 581
9. Prin clormetilarea hidrocarburilor aromatice (Blanc) 325, 359
10. Prin telomerizare 301
11. Din diazoderivați alifatici și hidracizi 593
12. *Halogenocetone* prin halogenarea cetonelor din diazocetone și hidracizi 596
13. *Acizi α-halogencarboxilici* prin halogenarea acizilor carboxilici 524
14. *β-Halogenesteri* și *-nitrili* prin adiție de hidracid la derivați carboxilici α, β-nesaturați 556
15. Din organoborani 287

Alcooli

1. Prin adiția apei la alchene 274, 278
2. Prin reducerea:
   derivaților carbonilici 472, 479
   după Meerwein-Ponndorf-Verley 531
   cu hidruri complexe 539
   esterilor acizilor carboxilici după Bouveault-Blanc 479
3. Prin hidroliza:
   clorurilor de alchil 206, 214
   esterilor acizilor carboxilici 217, 452, 659

BCU Cluj / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

4. Prin reacţia compuşilor Grignard
   cu derivaţi carbonilici 546, 547
   cu oxid de etilenă 285
5. Prin hidroximetilarea hidrocarburilor aromatice 356, 362
6. Din amine alifatice primare cu acid azotos 576
7. Prin reacţie Cannizzaro 534
8. Prin reacţia de hidroborare a olefinelor şi oxidare ulterioară 286
9. *Glicoli* prin reducerea derivaţilor carbonilici 472, 479
   prin hidroliza epoxizilor 282, 283, 284
   prin oxidarea alchenelor 281
10. *Cetoalcooli* prin condensare benzoinică 500
    prin reducerea esterilor acizilor carboxilici 480
11. β-*Halogenalcooli* (Clorhidrine) prin adiţia de acizi hipohalogenoşi la alchene 271, 279
12. *Etinilcarbinoli* prin adiţia acetilenei la aldehide sau cetone (etinilare) 492

Eteri

1. Prin alchilarea alcoolilor şi fenolilor
   cu halogenuri de alchil (sinteza Williamson) 220
   cu sulfaţi de dialchil 218
   cu diazometan 594
2. Prin deshidratarea acidă a alcoolilor 206, 212, 241
3. Prin hidratarea acidă a alchenelor 212
4. Prin adiţia alcoolilor la derivaţi carbonilici α, β-nesaturaţi 555
5. *Eteri enolici* prin vinilarea alcoolilor şi fenolilor
   prin eliminarea alcoolilor din acetali respectiv cetali 295
6. *Eteri fenolici* prin alcoxilarea aromaticelor activate 369

Epoxizi

1. Din clorhidrine şi alcalii 284
2. Prin oxidarea alchenelor cu peracizi (Prilejaev) 281, 282

Hidroperoxizi

1. Prin oxidarea hidrocarburilor (autooxidare) 188
2. Peroxid de hidrogen prin autooxidarea 2-alchil-antrahidrochinonelor 397,

Fenoli

1. Prin transpoziţia aralchilhidroperoxizilor (Hock) 188, 625
2. Prin topitură alcalină a acizilor sulfonici aromatici 331, 332, 372

3. Prin hidroliza derivaţilor halogenaţi aromatici 369, 373
4. Prin hidroxilarea hidrocarburilor aromatice activate 369
5. Prin fierberea soluţiilor de săruri de diazoniu 581

Mercaptani

1. Prin alchilarea bisulfurilor alcaline 226
2. Prin saponificarea sărurilor de alchil tiuroniu 229
3. Prin reducerea clorurilor acizilor sulfonici 599
4. Prin piroliza xantogenaţilor (Ciugaev) 263

Tioeteri

1. Prin alchilarea sulfurii de sodiu 226
2. Prin adiţia mercaptanilor la derivaţi carbonilici α, β-nesaturaţi 555
3. Din mercaptani sau tiofenoli şi hidrocarburi aromatice activate 371
4. Prin reducerea sulfoxizilor 600
5. Prin adiţia mercaptanilor la alchene 299

Acizi sulfinici

1. Prin reducerea sulfoclorurilor 600
2. Aromatici, din săruri de diazoniu şi bioxid de sulf (Sandmeyer) 663

Acizi sulfonici şi derivaţi

1. Acizi sulfonici prin oxidare cu parafine în prezenţa bioxidului de sulf (sulfoxidare) 190
prin sulfonarea hidrocarburilor aromatice 334, 339
prin încălzire uscată a bisulfaţilor aminelor aromatice (procedeu Back) 335
prin oxidarea mercaptanilor resp. acizilor sulfinici 600
2. Sulfocloruri, alifatice, prin sulfoclorurare 190
aromatice, din hidrocarburi aromatice cu acid clorsulfonic 337
din acizi sulfonici şi cloruri de acizi anorganici 604
3. Sulfamide prin aminoliza sulfoclorurilor 601, 604
4. Esteri sulfonici prin alcooliza sulfoclorurilor 601
5. Derivaţi bisulfitici din aldehide şi cetone 431
6. Sulfone prin oxidarea tioeterilor 664

Nitroderivaţi

1. Aromatici, prin nitrare cu acid azotic, amestecuri de acid azotic — sulfuric, pentoxid de azot sau azotat de acetil 330, 643
2. Aromatici, prin acizi sulfonici 332, 339

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

3. Alifatici, prin nitrare cu acid azotic 191
cu tetroxid de azot 191
4. Alifatici, prin alchilarea nitriților alcalini 204, 232

Nitrozoderivați

1. Prin nitrozarea hidrocarburilor aromatice 367, 649
2. Prin transpoziția *N*-nitrozaminelor aromatice 367
3. Acizi nitrolici și pseudonitroli din nitroderivați alifatici 580
4. Nitrozamine și nitrozamide din amine și amide secundare 577

Azo- și diazoderivați

1. Săruri de diazoniu din amine primare aromatice și acid azotos 577
2. Diazocetone alifatice resp. diazoesteri din aminocetone resp. esteri ai aminoacizilor și acid azotos 576
3. Diazocetone din cloruri de acizi și diazometan 596
4. Diazoalcani prin scindarea nitrozoalchilamidelor 591
5. Diazoalcani prin piroliza sărurilor de tosilhidrazone 592
6. Azobenzeni prin reducerea nitroderivaților aromatici 570
7. Coloranți azoici prin azocuplare 586

Combinații organofosforice

1. Esteri fosfinoși 631
2. Fosfinoxizi 631
3. Esteri fosfinici 631
4. Esteri fosforoși 631
5. Esteri fosfonici 631
6. Esteri fosforoși 631
7. Esteri fosforici 631

Esteri ai acizilor anorganici

1. Esterii acidului sulfuric 205, 211, 274
2. Esterii acidului azotic 205, 211
3. Esterii acidului azotos 233, 579
4. Esterii acidului boric 205, 212

Aldehide

1. Prin oxidarea alcoolilor primari 387, 390
după Oppenauer 531, 534
2. Prin oxidarea metilaromatelor 376, 383
3. Prin reducerea derivaților carboxilici cu
hidruri complexe 539
a clorurilor de acizi după Rosenmund 474

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

4. *Aldehide aromatice* prin formilare
cu fluorură de formil (acilare Friedel-Crafts) 352
cu monoxid de carbon și acid clorhidric (sinteza Gattermann-Koch) 354
cu acid cianhidric și acid clorhidric (sinteza Gattermann-Koch; Gattermann-Adams) 354, 355
cu amide (sinteza Vilsmeier) 349, 350, 355
din hidrocarburi aromatice clormetilate (reacția Sommelet) 361
5. Prin adiția apei la acetilenă 277
6. Prin hidroliza:
dihalogenurilor geminale 215, 216
vinileterilor 297, 429
azometinelor 426
cianhidrinelor 490
combinațiilor bisulfitice 292, 431
7. Prin scindare de glicol 401
8. Prin scindarea reductivă a ozonidelor 289, 292
9. Prin transpoziție pinacolică 610, 611
10. Prin acțiunea acizilor Lewis asupra epoxizilor 612
11. Din α-aminoalcooli prin reacție Tiffeneau 612
12. Din ester cloracetic și aldehide sau cetone (sinteza Darzens) 500, 512
13. *Hidroxialdehide* α,β-*nesaturate* și β-*hidroxialdehide* prin condensare aldolică 486, 494, 496
14. α-*Oxoaldehide* din aldehide și metilcetone prin oxidarea cu bioxid de seleniu 380
15. *Aldoze* prin degradarea zaharurilor după Wohl 500
16. *Fenol-* și *aldehide fenoleterice* 354
17. *Aldehide heterociclice* 354, 356
18. Prin oxosinteză 309

Cetone

1. Prin oxidarea
alcanilor 377
derivaților cu metilen activ 385
alcoolilor secundari 389, 390
după Oppenauer 531, 534
2. Aralchilcetone din hidrocarburi aromatice cu acizi carboxilici, halogenuri și anhidride de acizi (acilare Friedel-Crafts) cu nitrili și acid clorhidric (sinteza Houben-Hoesch) 350, 354
3. Din cloruri de acizi și derivați metaloorganici 547
4. Prin hidratarea derivaților acetilenici 277
5. Prin hidroliza dihalogenurilor geminale 348
a azometinelor 426
a derivaților bisulfitici 357, 431, 615
6. Prin adiția radicalică a aldehidelor 298
7. Din cetone prin lungire de catenă resp. lărgirea ciclului cu diazometan 595, 615
8. Din epoxizi cu acizi Lewis 286, 612

BCU CENTRALA UNIVERSITY LIBRARY

9. Prin transpoziție pinacolică 610
10. Din α-aminoalcooli prin reacția Tiffeneau 611
11. Prin scindare de cetonă din derivați β-dicarbonilici 455
12. Prin scindare de glicol 401
13. Prin condensarea aldehidelor aromative (condensare benzoinică) 501
14. α,β-*Nesaturate* (prin transpoziția Wolff a diazocetonelor) 614
prin reacție aldolică 494
din baze Mannich 263
15. *Cetone fenolice* prin transpoziția esterilor fenolici 350
16. α-*Dicetone* prin nitrozarea cetonelor și hidroliză 580
prin reducerea esterilor 480, 512
prin oxidarea cetonelor cu bioxid de seleniu 385
17. Prin scindarea reductivă a ozonidelor 289

Acetali, cetali

1. Prin reacția alcoolilor cu aldehide 426, 428, 429
2. Prin reacția aldehidelor și cetonelor cu ester ortoformic 428
cu dialchilsulfit 428
3. Prin adiția alcoolilor la acetilenă sau eter enolic 294, 613
4. *Mercaptali* din mercaptoli și aldehide sau cetone 431
5. *Aminali* din amine secundare și aldehide sau cetone 420

Azometine și enamine

1. Azometine, oxime, hidrazone, semicarbazone din aldehide și cetone 419
2. Oxime prin nitrozarea derivaților cu metilen activ 579
3. Fenilhidrazone din săruri de diazoniu și derivați cu metilen activ 628
4. Enamine din aldehide și cetone 419

Amine

1. Prin reducerea
nitroderivaților 569
izonitrozoderivaților 573
azoderivaților 588
nitrililor 474, 541
după Bouveault-Blanc 659
amidelor 541
azometinelor 474
2. Prin aminarea reductivă a aldehidelor și cetonelor,
catalitică 476
cu acid formic (Leuckardt-Wallach) 538
3. Prin alchilarea
amoniacului și aminelor 223
ftalimidei (Gabriel) 223
urotropinei (Delépine) 228

BCU IASI - CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

sulfonamidelor 224
azometinelor 224
4. Prin degradarea amidelor (Hofmann) 617
degradarea Schmidt 620
5. Din p-nitrozoalchilaniline 367
6. Din hidrocarburi aromatice activate cu amine 368
7. Prin adiția aminelor la derivați carbonilici α, β-nesaturați 553
8. Prin transpoziție benzidinică 627
9. Prin condensare Mannich 505
10. Prin aminometilarea aromaticelor 325, 359
11. *Săruri cuaternare de amoniu* prin alchilarea aminelor 203, 226
12. *Hidrazine* prin reducerea sărurilor de diazoniu 583
13. *Hidroxilamine aromatice* prin reducerea nitroderivaților 568, 570
14. Din organoborani 286

Acizi carboxilici

1. Prin oxidarea:
parafinelor 182, 377, 399
alchilaromatelor la acizi aromatici 378
alchenelor 399
alcoolilor primari 388, 392
aldehidelor 187, 392
cetonelor și alcoolilor secundari 402
metilcetonelor cu hipohalogenit (reacția haloformă) 403
2. Din reactivi Grignard cu bioxid de carbon 548, 661
3. Prin saponificarea trihalogenurilor 215
4. Din diazocetone prin transpoziție Wolff 614
5. Prin hidroliza oxidativă a ozonidelor 289, 292
6. Prin hidroliza
esterilor carboxilici 452, 458, 659
cu decarboxilare (sinteza esterilor malonici) 456
amidelor 458
nitrililor 467
7. Din aralchilcetone prin reacția cu sulf (Willgerodt) 386
8. Prin scindare acidă a β-dicetonelor și β-cetoesterilor 520
9. Din amide cu acid azotos 576
10. *Hidroxiacizi* prin sinteza Reformatsky 530
11. *Peracizi* din anhidride și cloruri de acizi 459
12. *Acizi carboxilici α, β-nesaturați* prin condensarea aldehidelor aromatice cu anhidridă acetică (Perkin) 449
derivaților malonici cu aldehide sau cetone (Knoevenagel) 501
13. *Acizi fenilcarboxilici* din fenolați cu bioxid de carbon (Kolbe-Schmidt) 364
14. *Acizi ariloxiacetici* din fenoli și acid monocloracetic 665

Amide

1. Prin hidroliza nitrililor 236
2. Amide și hidrazide prin aminoliză respectiv hidrazinoliză 446

BUCHAREST UNIVERSITY LIBRARY

acizilor carboxilici 447
esterilor 448
halogenurilor și anhidridelor de acizi 450
azidelor 451

3. Prin transpoziție Wolff a diazocetonelor 596, 614
4. Prin transpoziție Beckmann 616, 623
5. Din cetone și acid azothidric (Schmidt) 620
6. *Anilide* din reactivi Grignard și izocianat de fenil 661
7. *Tioamide* din aralchilcetone (Willgerodt-Kindler) 386, din nitrili 470
8. *Acizi hidroxamici* din halogenuri, anhidride și esteri de acizi cu hidroxilamină 416
9. *Azide* din hidrazide și acid azotos 450
cu cloruri de acizi și azidă de sodiu 450
din anhidride de acizi și azidă de sodiu 618

Anhidride și halogenuri de acizi

1. Anhidride din acizi carboxilici 459
din cetene și acizi carboxilici 471
din acizi carboxilici cu halogenuri de acizi 462
din anhidride de acizi 461
ciclice 461
mixte 462
2. Halogenuri de acizi din acizi carboxilici 462, 658
aromatice din triclormetilaromatice 215

Esteri ai acizilor carboxilici

1. Din acizi și alcooli 436
2. Prin alcooliza halogenurilor și anhidridelor de acizi a esterilor (transesterificare) 440, 460
3. Prin alchilarea acizilor resp. a sărurilor lor 216, 222
4. Prin acidoliza esterilor 460
5. Din cetene și alcooli 471
6. Prin transpoziția Wolff a diazocetonelor 596, 614
7. Din aldehide după Claisen-Tișcenco 531, 534
8. *Vinilesteri* prin vinilarea acizilor carboxilici 295
9. *Imidoesteri* din nitrili 470
10. *Ortoesteri* din imidoesteri 470
11. *Metilesteri* din acizi carboxilici și diazometan 593

Nitrili

1. Prin alchilarea cianurilor alcaline (Kolbe) 234
2. Din amide prin deshidratare 446
3. Prin oxidarea hidrocarburilor cu aer în prezența amoniacului (Andrussov) 378
4. Propionitrili β-substituiți prin cianetilarea:
derivaților C-H-acizi 551
amidelor 551
aminelor 561

5. Aromatici, din acizi sulfonici aromatici 372
din săruri de diazoniu și cianuri (Sandmeyer) 584
6. α,β-*Nesaturați*, prin piroliză esterică 265, 492
prin condensarea nitrililor C-H-acizi cu aldehide sau cetone (Knoevenegel) 502
prin adiția acidului cianhidric la acetilenă 278
7. *Hidroxinitrili* prin adiție de acid cianhidric la aldehide și cetone (sinteza cianhidrinei) 489
la oxid de etilenă 285
8. *Izonitrili* prin alchilarea cianurii de argint 234
din amine primare și cloroform 648

Derivații acidului carbonic

1. Uretani din izocianați 472
din esteri clorcarbonici 451
2. Uree din izocianați 471
3. Izocianați prin degradare Curtius din azide 618

Derivați de acid tiocarbonic

1. Ditiocarbamați din amine și sulfură de carbon 471
2. Xantogenați din alcooli și sulfură de carbon 471
3. Tiouree din izotiocianați 471
4. Șenevoli din ditiocarbaminați 471

Combinații β-dicarbonilice

1. Prin condensarea de esteri (Claisen, Dieckmann) 509, 513
2. Prin decarbonilarea esterilor oxalici 514, 516
3. Prin scindarea esterică a derivaților β-dicarbonilici acilați (Hunsdiecker) 521
4. Prin acilarea derivaților carbonilici 518
prin enamine 465
5. Substituite, prin alchilarea derivaților β-dicarbonilici 526

Chinone

1. Prin oxidarea hidrocarburilor aromatice 394
2. Prin oxidarea hidrocarburilor substituite 396
3. Prin acilare Friedel-Crafts prin acizi aroilbenzoici 351

Aminoacizi

1. Prin reacția acizilor α-halogenați cu amoniac (Fischer) 225
2. Din aldehide prin α-aminonitrili (Strecker) 490
3. Prin esteri aminomalonici N-acilați (sinteza esterului malonic) 457

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

4. Prin degradarea amidelor (Hofmann) 617
5. Prin azlactone (Erlenmeyer), hidantoină, rodamină 500
6. Din esteri malonici substituiţi cu acid azothidric (Schmidt)
7. *Acizi α, ω-diaminocarboxilici* din β-cetoesteri ciclici cu acid azothidric (Schmidt) 621
8. β-*Alanina* prin cianometilarea ftalimidei 562

Heterocicli

1. Chinoline după Skraup 407
   după Doebner-Miller 554
2. Chinoxaline din 1,2-dicetone şi o-fenilendiamină 433
3. Indoli după Fischer 628
4. Isatină 624
5. Pirazoli din 3-pirazoline, din 1,3-dicetone şi hidrazine 407, 433
6. Pirazoline din diazoderivaţi alifatici şi alchene 597
7. Pirazoline din hidrazine şi esteri acetilacetici 452
8. Piridină după Hantzsch 561
9. Piroli din α-aminocetone şi derivaţi β-dicarbonilici 433
10. Tetrazoli din cetone prin reacţie Schmidt 620
11. Tiazoli din 3-tiazoline 407
12. Heterocicli cu sulf prin dehidrogenare ciclizantă cu introducere concomitentă de sulf 405
13. Alcaloizi (pseudopelletierină, atropină)
    prin condensare Mannich 507
14. Prin cicloadiţie 303

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Prescurtări folosite :

ind. bibl.	— indicații bibliografice
p.t.	— punct de topire
ML	— mod de lucru
MLG	— mod de lucru general
IR	— infraroșu
UV	— ultraviolet

Abbe, refractometru 103
Absorbție în IR 106
— în UV 107
Accelerator de vulcanizare 471, 573
Acceptori de electroni 162
Acenaften 396
Acenaftochinonă 396
Acesal, vezi acid acetilsalicilic
Acetaldol 252, 278, 496
Acetali, preparare vezi Registrul de metode
—, hidroliză 429
—, ind. bibl. 563
—, identificare 644
Acetalizare 427
—, MLG 427, 429
Acetamidă 618
—, absorbție în UV 109
Acetamidă 471
p-Acetaminobenzen-sulfamidă 604
p-Acetaminobenzen-sulfoclorură 338, 604
3-Acetamino-3-carbetoxipiperidonă-2 475
Acetanilidă 332, 338, 541, 555, 621
Acetat de *n*-butil 438
— — *terț*-butil 445
— — izobutil 438
— — ciclohexil 441
— — etil 278, 511, 536, 549, 693
— — fenil 441
— — *n*-heptil 266, 441
— — *n*-hexil 266, 441
— — izopropil 438, 514
— — mentil 444
— — (—)-mentil 266, 441
Acetat de metil 379
— — —, valoare pK_a 485
— — *n*-octil 266, 441
— — *n*-propil 438, 514
— — vinil 278
Acetați 440
— din anhidridă acetică, MLG 439
— din cetenă 471
Acetilacetonă 422, 514
—, valoare pK_a 485
Acetilacetonat de nichel 312
5-Acetil-5-carbetoxinonandionă-(2,8) 559
Acetilceluloză 445
1-Acetil-ciclohexanol 467, 523
2-Acetil-ciclohexanonă 467, 523
1-Acetil-ciclopentanol 277
2-Acetil-ciclopentanonă 467, 523
Acetilenă 241, 278, 281, 295, 312, 410, 692
Acetilene, preparare vezi Registrul de metode, alchine
2-Acetil-2-fenilacetonitril 515
2-Acetil-tiofen 353, 404
Acetofenonă 332, 343, 352, 382, 385, 428, 475, 476, 484, 493, 497, 503, 508, 514, 515, 516, 525, 539, 541, 549, 621
—, valoare pK_a 153
Acetonă 188, 278, 391, 419, 489, 493, 497, 499, 503, 508, 514, 515, 549, 625 693
—, absorbție în UV 107
—, valoare pK_a 485
Acetonitril, 237, 693
—, valoare pK_a 485
Acetoveratronă 252, 387, 404, 484
α-Acetoxicetone 265
Acid acetic 189, 278, 379, 693
— —, valori pK_a 485
— —, absorbție în UV 109
— acetilsalicilic 366, 441, 445
— acetondicarboxilic 508
— acrilic, prin reacție haloformă 403
— adipic 292, 320, 392, 399, 410, 469
— alilmalonic 454, 457
— —, ester dietilic 454, 528
— azotic 694
Acid azotos 579
— —, reacții cu compuși cu legături C—H acide 574
— barbituric 452
— *m*-benzendisulfonic 373
— benzen-1, 3, 5-tricarboxilic 512
— benzoic 344, 382, 549, 619, 621
— —, valori pK_a 154
— —, ester etilic 439, 514, 549
— —, — substituiți, saponificare, 164, 165
— —, — metilic 333, 439
— —, — fenilic, pentru identificarea fenolilor, tabele cu *p.t.* 688
— — substituiți, aciditate 154, 164
— α-benzoilacrilic 353

— benzoilaminoacetic (acid hipuric) 499
— β-benzoilpropionic 353
— boric, complexare cu alcooli 212
— bromacetic 525
— *m*-brombenzoic 344
— *p*-brombenzoic 404, 594
— α-brombutilic 225, 525
— bromhidric 694
— α-bromizobutilic 525
— α-bromcapronic 525
— α-bromizocapronic 225
— *m*-bromfenilacetic 469
— *o*-bromfenilacetic 469
— *p*-bromfenilacetic 387, 469
— bromhidric, cu punct de fierbere constant 76, 185
— —, pentru scindarea eterică 213
— α-brompropionic 225, 525
— β-brompropionic, ester etilic 438, 556
— —, — metilic 556
— α-bromvalerianic 225, 525
— buten-3-carboxilic 457
— *n*-butilmalonic 454, 457
— butiric 392, 457
— camfor-carboxilic 266
— carbamic 617
— 1-carbazol-carboxilic 465
— caprilic 457, 484
— caprinic 484
— *n*-capronic 457, 469, 621
Acid 5 sau 6-ceto-heptan-1-carboxilic 484
— 5-ceto-hexan-1-carboxilic 484
— 6-ceto-nonan-1-carboxilic 484, 523
— 5 sau 6-ceto-octan-1-carboxilic 484, 523
— cianacetic 238, 470, 503
— cianhidric 235, 354, 378, 490, 585, 700
— —, valoare pK_a 485
— ciclobutancarboxilic 457
— ciclobutan-1,1-dicarboxilic 456, 457
— — —, dietilester 454, 528
— ciclohexilidencianacetic 503
— ciclopropan-1,1-dicarboxilic 454
— — — ,dietilester 454, 528
— chinolinic 400
— cinamic 318, 499, 503
— cloracetic 234, 258, 281, 470, 525
— —, ester etilic 438, 448, 515, 528
— —, pentru prepararea esterilor activați 222
— —, ester metilic 515
— *p*-clorbenzoic 382, 404
— *m*-clorfenilacetic 469
— *o*-clorfenilacetic 469
— *p*-clorfenilacetic 387, 469
— clorhidric 695
— β-clorpropionic 257
— clorsulfonic 336, 696
— crotonic 438
— —, ester etilic 438
— —, — metilic 438
— dibromsuccinic, mezo; racemic, 261, 274, 281
— 4,8-diceto-undecan-1,11-dicarboxilic 484
— 2,4-diclorfenoxiacetic 222, 258, 526
— dietilmalonic 454
— — ,ester dietilic 454, 528
— difenic 395
— dihidro-cinamic 318
— 2,4-dihidroxibenzoic 366
— 2,5-dihidroxi-tereftalic 366
— 3,5-dinitrobenzoic 334
— —, esteri, prin acidoliza esterilor acizilor carboxilici MLG 460
Acid 3,5-dinitrobenzoic
— —, esteri, identificarea alcoolilor tabele cu *p.t.* 670
— —, —, identificarea mercaptanilor și tiofenolilor, tabel 687
— —, —, separare prin cromatografie pe hîrtie, valori R_F 482
— 2,4-dinitro-1-naftol-7-sulfonic 335
— ditiocarbonic 471
— eleostearic 458
— α-etil-α-aminobutiric 492
— etilmalonic 454, 457
— —, dietilester 454, 528
— β, β-dimetilacrilic 404
— *p*-dimetil-aminocinamic 503
— (*p*-dimetil-amino-fenil-azo)-benzen-4-sulfonic 589
— 2-(*p*-dimetil-amino-fenil-azo)-benzoic 589
— 3,5-dimetilbenzoic 382
— *N*,*N*-dimetil-ditiocarbamic, sare de zinc 471
— 2,4-dimetilfenilacetic 469
— 2,5-dimetilfenilacetic 469
— 2,5-dimetoxifenilacetic 469
— 3,4-dimetoxifenilacetic 387, 469
— enantic 457, 469, 484
— fenilacetic 238, 469, 549
— 4-fenilbutiric 353
— fluorhidric 172
— ftalic 382, 399, 410
— fumaric 281
— —, dietilester 438
— —, diamidă 448
— —, esteri 597
— furan-2-carboxilic 537
— 3-furilacrilic 504
— galic 219
— —, trimetileter 219
— glicolic, nitril 490
— glioxilic, hidrat 426
— gluconic 393
— glutamic 457, 589
— glutaric 469
— —, dinitril 237, 469
— 2-hidroxi-4-amino-benzoic 366
Acid *p*-hidroxibenzoic 219, 366
— 3-metoxi-4-hidroxi-cinamic 503
— *n*-hexilmalonic 454, 457
— —, dietilester 528
— hexancarboxilic-(1), vezi acid enantic
— heptancarboxilic-(1), vezi acid caprilic
— hipuric 499
— homoveratric 387, 469

— 2-hidroxi-naftalin-3-carboxilic 366
— /2-hidroxi-naftilazo(1)/-benzen-*p*-sulfonic 589
— hidrocinamic 387
— —, ester etilic 616
— indolilacetic 629
— iodhidric 172, 214, 696
— izobutilmalonic 454, 457
— izoftalic 382
— izonicotinic 381, 382
— —, hidrazidă 382, 448
— izopropilidencianacetic 503
— lactic 490, 537
— linolenic 458
— maleic 318
— —, anhidridă 307, 353, 400, 410, 460
— —, dietilester 300, 438
— malonic 238, 266, 454
— mandelic 485, 490
— mesitilacetic 469
— 4-metilpentanoic 457
— *p*-metoxibenzoic 219, 404
— *p*-metoxicinamic 503
— *p*-metoxifenilacetic 387
— —, ester etilic 616
— monocloracetic 281
— mucic 393
— α-naftilacetic 387, 469
— β-naftilacetic 387
— α-naftoic 404, 549, 619
— β-naftoic 404, 619
— 2-naftol-3-carboxilic 366
— nicotinic 378, 382, 469
— *m*-nitrobenzoic 333
— *p*-nitrobenzoic 382
Acid *m*-nitrocinamic 504
— *p*-nitrocinamic 504
— —, ester metilic 504
— 5-(*p*-nitrofenil-azo)-salicilic 589
— 3-nitroftalic 332, 461
— norbornen-2-carboxilic-(5) 307
— palmitic 458
— pelargonic 399, 484
— perbenzoic 459, 462
— percloric 573, 698
— periodic 401
— —, *p.t.*, scindare glicolică 401
— —, oxidări cu, ind. bibl. 412
— picolinic 380
— picric 229, 334, 335, 340
— piridin-2-carboxilic 380
— — -3-carboxilic 380
— — -4-carboxilic 380
— — -3-sulfonic 339, 372
— pirol-2-carboxilic 365
— piromucic 537
— pivalic 404, 413, 459
— polifosforic 696
— *n*-propilmalonic 454, 457
— β-rezorcilic 366
— ricinolic 400
— salicilic 364, 366, 441, 589
— sorbic 503
— stearic 458
— succinic 318, 469
— —, anhidridă 353
— —, dietilester 438
— —, dinitril 185, 560
— sulfanilic 340
— sulfuric, ca agent de uscare 45, 48
— tereftalic 366, 379, 382, 594
— —, metilester 594
— tioglicolic 230
— tiosalicilic 586
— *p*-toluensulfonic
— —, ester etilic 221, 603
— —, esteri alchilici 603
Acid *p*-toluensulfonic 249
— —, ester mentilic 249, 260
— —, — propilic 221, 603
— *m*-toluic 382
— *o*-toluic 382
— *p*-toluic 382
— tricloracetic 394
— 2,4,5-triclorfenoxiacetic 222
— *n*-tridecanoic 465
— 2,4,6-trihidroxibenzoic 366
— trimetilacetic 403, 549
— trimetilolacetic 394
— 3,4,5-trimetoxibenzoic 219
— *n*-valerianic 457, 469, 621
— veratric 404
Aciditate 152
Aciditatea leg. C—H a combinațiilor carbonilice heteroanaloage 568
— leg. N—H a amidelor 603
Acidoliză 417, 459
Acilarea combinațiilor carbonilice cu cloruri de acid, ind. bibl. 565
— derivaților β-carbonilici, vezi MLG 519
— enaminelor, MLG 465
C-Acilare 518
O-Acilare 518
Acil-alchiliden fosfine 258, 432, 563
Aciloină 480, 509, 510
Acizi benzensulfonici 410
Acizi carboxilici, aciditate în funcție de efectul *I* și *M* 413
— —, acidoliză 459
— —, determinarea greutății echivalente 658
— —, aromatici, prin oxidarea alchilaromatelor, MLG 380
— —, preparare, vezi Registru de metode
— —, —, ind. bibl. 563
— —, frecvențe caracteristice în IR 114
— —, constante fizice, derivați, tabele 676
— —, esterificare 436
— —, — MLG 477
— —, halogenare 524
— —, hidrogenare catalitică 474
— —, identificare 222, 658
— —, — ca amide 447
— —, — MLG 450
Acizi carboxilici, identificare ca esteri *p*-bromfenacilici, MLG 222

BCU CENTRALA STIINTIFICA LIBRARY

— —, lungirea catenei prin sinteză Arndt-Eistert 614
— —, — — — enamine 522
— —, α, β-nesaturaţi 488, 499
— —, reducerea cu hidruri complexe 540
— cetonici, aromatici 351
— —, reducere după Kijner-Wolff 484
— β-cetonici, decarboxilare 266, 455
— cianacetici, decarboxilare 455
— —, substituiţi 454
— graşi α-bromuraţi, MLG 525
— — α-halogenaţi 524
— — prin oxidarea parafinelor 188, 398, 399
— — prin saponificarea grăsimilor şi uleiurilor 458
— halogenaţi, aciditate 269
— —, reactivitate la esterificare 206
— hidroxamici 417
— —, identificare prin reacţia cu $FeCl_3$ 645
— —, test 647
— α-hidroxicarboxilici 483
— —, din cianhidrine 470, 490
— —, esteri ciclici 438
— imidocarboxilici 467
— Lewis 151, 197
— —, potenţiali 269
— —, aplicaţie 214
— —, activitate catalitică 345
— nitrolici 580
— —, recunoaştere cu $FeCl_3$ 649
— persulfonici 190
— protonici, acţiune catalitică 345
— sulfinici prin reacţii Sandmeyer 584
— — prin reducere 560
— sulfonici aromatici 334
— — —, identificare 225, 605, 665
— — —, izolare 336
— — —, constante fizice 684
Acrilonitril 184, 256, 265, 278, 282, 285, 300, 378, 410, 492, 553, 554, 556, 559, 562
—, spectre IR 117
Acroleină 278, 307, 378, 410, 428, 556, 559
—, nivele energetice 108
—, absorbţie în UV 109, 110
Activitate optică 104, 287
Adiţia compuşilor OH- şi SH-acizi la combinaţii carbonilice α, β-nesaturate 555
— aminelor la compuşi carbonilici vinilogi 552
— —, MLG 553
— boranilor 286
— electrofilă 151
Adiţie electrofilă, mecanism 270
— —, ca relaţie acid-bază 268
— —, desfăşurare sterică 273
— —, aplicaţii industriale, vedere de ansamblu 278, 281
— acizilor halogenaţi la combinaţii carbonilice vinilogi MLG 556
— catalizată prin complecşi 314
— catalizată prin metale 314
— Michael 557
— —, MLG 558
— nucleofilă 268, 294
— — la acetilene 294
— — a diazoderivaţilor alifatici 597
— radicalică 268, 297
— — a aldehidelor la olefine 298
— — la olefine, MLG 299
— amidelor la derivaţi carbonilici α, β-nesaturaţi 561
— aldolică 488
Adsorbant 91
Adsorbat 91
Adsorbţie 91
Afinitate de electroni 160
— a radicalilor 178
Agenţi de răcire 35
— de adsorbţie 91, 93
— de reducere 313
— —, solubili 269
— de oxidare 376
Agitatoare 25
Agitator magnetic 26
Alanină 225, 491
β-Alanină 556, 618
Albastru de indantren RS 371
Alcaloizi, păstrare 133
Alchene, preparare vezi Registrul de metode
—, —, ind. bibl. 267
—, izomerizarea legăturii duble 250, 346
—, frecvenţe caracteristice în IR 114, 115
—, alchilare Friedel-Crafts 344
—, hidrogenare, ind. bibl. 323
—, identificare 642, 662
—, constante fizice, derivaţi, tabele 686
—, polimerizare 251, 275, 301, 310
—, adiţie radicalică la, MLG 299
—, reacţii, ind. bibl. 321
—, —, vedere de ansamblu 270
—, purificare prin dibromuri 279
Alcani, preparare vezi Registrul de metode
Alchilarea combinaţiilor C—H acide 526
— — — cu baze Mannich 508
— sulfurilor alcaline, MLG 227
— amoniacului şi a aminelor 223
— compuşilor carbonilici, ind. bibl. 565
— chinolinei 369
— compuşilor β-dicarbonilici 526
— — —, MLG 527
— cetonelor 527
— mercaptanilor 226
— piridinei 369
— trifenilfosfinei, MLG 227
— reductivă 476, 537
— —, ind. bibl. 563
Alchilare cu esteri ai acizilor sulfonici 560
C-Alchilare 526
O-Alchilare 526
Alchilbenzen 410
Alchilboranı 286
Alchilclorsilani 545
Alchilfenoli 349
Alchilnaftaline 183
Alchiltosilaţi, alchilare Friedel-Crafts 345
Alchine, preparare, vezi Registrul de metode
— —, ind. bibl. 268

—, frecvențe caracteristice în IR 114
—, halogenare, ind. bibl. 322
—, identificare 663
—, constante fizice, derivați, tabele 686
—, reacții, ind. bibl. 321
Alchinoli 277, 492
— MLG 493
Alcool alilic 183, 217, 378
— benzilic 184, 296, 536
— cinamic 533
— *m*-clorbenzilic 536
— *o*-clorbenzilic 536
— *p*-clorbenzilic 536
— crotilic 534
— furfurilic 536
— *o*-hidroxibenzilic 541
— *o*-hidroximetilbenzilic 541
— lauric, v. dodecanol
— *p*-metilbenzilic 536
— *p*-metoxibenzilic 536
— *o*, *m* și *p*-nitrobenzilic 533
— piperonic 536
— propargilic 494
— tetrahidrofurfurilic 475, 613
— tritilic 218, 545
Alcoolați (alcoxizi) de sodiu 697
Alcooli 275, 697
—, adiție la compuși carbonilici α, β-nesaturați 555
—, determinarea greutății echivalente prin săruri de *S*-alchiltiuroniu 229
—, preparare, vezi Registrul de metode
—, frecvențe caracteristice în IR 114, 115
—, alchilare Friedel-Crafts 345
—, identificare 645, 654
— —, ca esteri ai acidului benzoic, MLG 443
— —, ca esteri ai acidului 3,5-dinitrobenzoic, MLG 443
— —, ca semiesteri ai acidului 3-nitroftalic, MLG 443
— —, ca esteri ai acidului *p*-nitrobenzoic, MLG 443
— —, ca feniluretani, MLG 472
— — și separare prin cromatografie pe hîrtie, MLG 482
— , constante fizice, derivați, tabele 669
Alcooli grași 309, 458, 476, 482
— — sulfatați 211, 309, 476
Alcooliză 417, 436
— clorurilor de benzoil 443
— — -sulfonil 602
— anhidridei acetice, MLG 440
Alcoxizi de aluminiu pentru reducerea Meerwein-Ponndorf-Verley 531
Aldehidă acetică 276, 278, 392, 410, 428, 491, 496, 536, 549, 698
— —, absorbție în UV 107, 108, 109
— cinamică 358, 434, 497, 533
— crotonică 252, 278, 320, 428, 503
— —, dietilacetal 428
— *m*-ftalică 216
— *p*-ftalică 216
— β-metilmercaptopropionică 491, 556
— 2-metoxinaftoică-1 358
— 4-metoxinaftoică-1 358
— 2-naftoică 383
— enantică 300, 475
— salicilică 503
— succinică 290, 508
— tereftalică 216
— tiglinică 428, 497
— —, dietilacetal 428
Aldehide, acetalizare 426
—, determinarea greutății echivalente 425
—, reacția aldolică 494
—, preparare, vezi Registrul de metode
—, substituție electrofilă 349
—, frecvențe caracteristice în IR 114
—, halogenare 524
—, identificare 421, 644, 652
—, — ca derivați dimedonici 560
—, — ca 2,4-dinitro-fenilhidrazone, MLG 424
—, — ca *p*-nitrofenilhidrazone 652
—, — ca fenilhidrazone 583
—, — ca semicarbazone, MLG 424
—, prelungirea lanțului 614
—, constante fizice, derivați, tabele 668
—, identificare calitativă 393
—, adiție radicalică la alchene 297
—, reacție cu diazometan 594
—, reducere, hidrogenare catalitică 474
Aldehide, reducere cu hidruri complexe 539
—, — după Meerwein-Ponndorf-Verley 531
—, — după Kijner-Wolff, MLG 483
—, aminare reductivă MLG 476
—, purificare 421, 431
Aldimină 354
Aldol 252, 278, 496
Aldoli, MLG 496
Aldoze, oxidarea selectivă a grupării aldehidice 392
Aldrin 183, 306
Alilamină 183
Alilcetonă 456
Alizarină 340
Amalgam de sodiu 697
Amestec gheață-sare 35
Amestec nitrant 331, 332
Amida acidului fenilacetic 618
Amide ale acizilor carboxilici, adiția la combinații α, β-nesaturate 561
— — — —, preparare, vezi Registrul de metode
— — — — —, ind. bibl. 563
— — — —, frecvențe caracteristice în IR 114
— — — —, hidroliză 417, 452, 459
— — — —, identificare 659
— — — —, determinarea cantitativă a azotului după van Slyke 578
— — — —, reducere cu hidruri complexe 539
— — — —, tabele cu *p.d.* 672
— — — —, saponificare 452, 576
— — — —, aplicații 452
— — — —, vinilogi, reacția lui Vilsmeyer 955

Amidon, aplicaţii cromatografice 84, 91
Amidura de sodiu 370, 697
— — — pentru alchilarea cetonelor şi a nitrililor 527
— — — pentru condensări de esteri 510
Analiză conformaţională 247
Anhidridă acetică 278, 392, 460, 696
Anhidrida acidului 3-nitroftalic 461
— cromică 376, 395
— acidului biciclo [2,2,2,]-octen-5,6-dicarboxilic 307
— — biciclo [2,2,2]-2,3-5,6-dibenzo-2,5-octadien-7,8-dicarboxilic 307
— ftalică 353, 382, 400, 460, 464
Anhidride ale acizilor carboxilici, acilarea combinaţiilor C—H acide 518
— — — —, alcooliză 440
— — — —, prepararea, vezi Registrul de metode
— — — —, ind. bibl. 563
— — — —, mixte, pentru sinteza peptidelor 450
— — — —, hidroliză 416, 458
— — — —, identificare 647
— — — —, reacţii cu diazometan 594
— — — carboxilici pentru identificarea halogenurilor de alchil, MLG 447
— — — —, tabele cu *p.t.* 679
— — — dicarboxilici 461
Anioni ai halogenurilor, stabilitate 201
Apă, energie de disociere 172
— pK_a 154, 485
Argint, oxid 215
—, catalizator la transpoziţia Wolff 615
—, perclorat la clorurarea aromatelor 341
Azide ale acizilor carboxilici, prepararea, vezi şi Registrul de metode 619
— — —, MLG 619
Azot 698
—, identificare în compuşi organici 639

Babo, pilnie 32
Bachelite 362
Baeyer, proba 400
Baie de aer 31
— de glicol 32
— metalică 32
— de parafină 32
— de ulei 32
Barbituraţi 517
Barton, regula lui 248
Baze, definiţie 152
— Lewis 151
— Mannich 262
— Schiff 415, 419
— tari şi slabe 200
Bazicitatea 152, 201, 243
— olefinelor 269, 275
— azotului din amidele şi imidele acizilor 603
Béchamp, reducere 571
Beckmann, transpoziţie 425
Beilstein, -*Handbuch der organischen Chemie* 141
—, probă 637
Benzaldehidă 184, 217, 333, 428, 434, 476, 491, 497, 503, 515, 536, 538, 549, 698
—, cianhidrină 469, 489
—, dietilacetal 428
—, etilenacetal 429
—, spectru UV 109, 112
—, valoarea pK_a 154
Benzaldehide, oxidabilitate în funcţie de substituent 392
Benzamide pentru identificarea aminelor 656
— — — —, tabele cu *p.t.* 672
Benzanilidă 621
Benzen 301, 320, 333, 338, 344, 347, 348, 352, 361, 408
—, absorbţie în UV 111, 112
—, C—H, energia de disociere 172
—, mezomerie 161
—, fără tiofen 698
Benzensulfocloruri 338, 602, 604
Benzensulfonamidă 604
Benzensulfonamide pentru identificarea aminelor, MLG 604, tabele cu *p.t.* 672
Benzensulfonaţi de alchil 184, 294, 340
Benzhidrol, vezi difenilcarbinol
Benzidină 570, 589, 628
Benzilacetofenonă 318
Benzilacetonă 318
Benzilamide prin aminoliza esterilor, MLG 448
— ale acizilor carboxilici, tabele cu *p.t.* 676
Benzilamină 422, 476, 538, 553, 618
Benzilamino-bis-(esterul etilic al acidului β, β'-propionic) 553
2-Benzilaminopenten-2-onă-(4) 422
Benzilanilină 475, 476
Benzilclormetilcetonă 597
Benzildiazometilcetonă 597, 616
N-Benzil-β-fenetilamină 477
Benzil-β-fenetilsulfură 300
Benzilidenacetofenonă 318, 497
Benzilidenacetonă 318, 475, 497, 533, 541, 559
Benzilidenanilină 475
Benzilizopropilcarbinol 549
Benzilmercaptan 230, 300
Benzilmetilcetonă 456, 476
N-Benzilpiperidină 538
Benzilvinileter 296
Benzină 699
Benzine alchilate 256
o-Benzochinonă 394
p-Benzochinonă 307, 394, 397, 398
Benzochinone prin oxidare, ind. bibl. 411
Benzofenonă 348, 434, 475, 621
Benzoilacetonă 514
Benzoiltiofen 353
Benzoină 475
Benzonerol ABS 590
Benzonitril 586
Bicicluri, nomenclatură 307
Bindschedler, verde 590

Bioxid de carbon 364, 365
Bioxid de sulf 700
1,2-bis-(dibrommetil)-benzen 185
1,4-bis-(dibrommetil)-benzen 185, 216
1,3-bis-(dibrommetil)-benzen 185
1,1-Bis-(*p,p'*-dimetilaminofenil)-eter 434
Bis-(endoetilen)-octahidroantrachinona 307
Biuret, reacția 446
Blanc, reacția 325, 359
—, MLG 360
—, ind. bibl. 375
Blocarea reversibilă a alcoolilor cu dihidropiran 613
— — a amoniacului 223
— — a grupărilor aminice 450
— — a grupărilor carbonilice prin acetalizare 429
— — a grupărilor hidroxilice 221
— — a hidrocarburilor aromatice prin alchilare 348
— — — — prin sulfonare 335
Boltzmann, legea de repartiție a energiei 155
Borani 286
Bouveault-Blanc, reducere 417, 479
— —, MLG 480
— —, identificarea nitrililor ca amine 659
Braunschweig, spirală 71
Bredt, regula 266
Brom 183, 279, 342, 525, 700
—, adiția la olefine, viteză relativă 279
—, energia de disociație 172
p-Bromacetofenonă 352, 387, 404, 484, 525
Bromal 533
3-Bromanilină 572
p-Bromanisol 344
p-Brombenzaldehidă 384
Brombenzen 336, 344, 352
1-Brombutan 209, 237
2-Brombutan 209, 347
p-Brom-*terț*-butilbenzen 244
Bromciclohexan 209, 260
3-Bromciclohexenă-1 187
1-Bromdecan 209, 237, 259
1-Bromdodecan 209, 237, 259
1-Brometan, vezi bromura de etil
β-Brometilbenzen 209
p-Brometilbenzen 484
p-Bromfenacilesteri, tabel cu *p.t.* 676
p-Bromfenol 344
1-Bromheptan 209, 259
1-Bromhexan 209, 233, 259, 528
Brommesitilen 344
2-Brom-2-metilbutan, dehidrobromurare 246
1-Brommetilnaftalină 187
2-Brommetilnaftalină 187
1-Brom-2-metilnaftalină 344
1-Brom-2-metilpropan 209
m-Bromnitrobenzen 333, 586
p-Bromnitrobenzen 333, 586
2-Brom-4-nitrotoluen 344
1-Bromoctan 209, 233, 237, 259
1-Brompentan 209, 237, 528
1-Brompropan, vezi bromură de *n*-propil
2-Brompropan 198, 209, 347
1-Brompropenă-2 209, 281
β-Brompropionitril 556
N-Bromsuccinimidă 700
—, alilbromurare cu 186
o-Bromtoluen 185, 586
m-Bromtoluen 135, 586
p-Bromtoluen 185, 586
1-Bromtridecan 237
1-Bromundecan 237
Bromură de *m*-acetoxibenziliden 185, 216
Bromură de alil 209, 281, 301, 528
— de benzil 185, 233
— de benziltrifenilfosfoniu 227
— de benziliden 185, 217
— de *m*-brombenzil 185, 237
— de *o*-brombenzil 185, 237
— de *p*-brombenzil 185, 237
— de *p*-bromfenacil 222, 525
— de *n*-butil 209, 221, 227, 237, 347, 528
— de *sec*-butil 209, 347
— de *n*-butil trifenilfosfoniu 228
— de *terț*-butil 209, 227, 347
— de ciclohexil 260
— de *m*-clorbenzil 185, 237
— de *o*-clorbenzil 185, 187, 237
— de *p*-clorbenzil 185, 237
— de *p*-clorbenziliden 185, 217
— de *n*-decil 209, 237
— de 2,4-diclorbenziliden 185, 217
— de *n*-dodecil 209, 237, 259
— de etil 198, 209, 227, 528
Bromură de etil-magneziu 549
— — etil-trifenilfosfoniu 228
— — etilenă 237, 281, 528
— — fenacil 222, 525
— — —, preparare MLG 525
— — —, *p*-substituită 222
— — β-feniletil 209
— — *n*-heptil 209, 259
— — *n*-hexil 209, 233, 237, 259, 528
— — hexilmagneziu 549
— — izobutil 209, 528
— — metil 228
— — *o*-metilbenzil 185
— — metil-trifenilfosfoniu 228
— — α-naftilmagneziu 549
— — *p*-nitrobenzil 185
— — —, pentru identificarea acizilor carboxilici 222
— — *p*-nitrobenziliden 185, 217
— — *n*-octil 209, 233, 237, 259
— — *n*-propil 209, 221, 227, 237
— — izopropil 198, 209, 347
— — izopropilmagneziu 549
— — izopropiltrifenilfosfoniu 228
Bromurarea acetofenonei 343
— aromatelor MLG 392
— —, ind. bibl. 374
— combinațiilor carbonilice, ind. bibl. 565
— radicalică 183
— — a alchilaromatelor în catena laterală, MLG 184

— — —, ind. bibl. 191
— toluenilor substituiți 165
Bromuri de alchil, preparare, vezi Registrul de metode (compuși halogenați)
— de benzil 184, 186, 187
Brumm, coloană 70, 72
Buna 294, 303, 349, 410
Bunsen, ventil 30, 218
Butadienă 213, 256, 278, 294, 307, 320, 392, 410
—, absorbție în UV 110
—, polimerizarea anionică 294
Butan 410
Butandiol-(1,3) 499
Butandiol-(1,4) 318, 320, 494
DL-Butanol-(2) vezi *sec*-Butanol
n-Butanol 221, 254, 296, 297, 320, 390, 475, 499, 603
sec-Butanol 253, 296, 347, 391, 410, 475
terț-Butanol 278, 293, 347
—, spectru NMR 120
—, energia de disociere O—H 173
Butanonă-2, vezi metiletilcetonă
Butenă-1 253, 264
Butenă-2 253, 264
Buten-2-al, vezi aldehidă crotonică
n-Butilamină 538, 621
2-*terț*-Butil-antrahidrochinonă 397
n-Butilbenzen 484
sec-Butilbenzen 347
terț-Butilbenzen 344, 347
p-*n*-Butilbenzensulfoclorură 338, 602
Butilcauciuc 256, 294
n-Butiletileter 221
n-Butilfenileter 221
n-Butilmercaptan 230
Butilmetilcetonă, vezi hexanonă-(2)
n-Butilmetilcetonă-dietilacetal 256, 430
n-Butilmetileter 222
Butilnaftalină 349
Butilnaftalinsulfonat 349
terț-Butilperoxid 284
N-Butilpiperidină 538
4-*n*-Butiltiofenol 602
n-Butilvinileter 296
Butindiol-(1,4) 318, 320, 392, 494
n-Butiraldehidă 300, 320, 390, 392, 491, 497, 499, 503, 538
Butiraldehidă-dietilacetal 429
Butiraldol 497
Butiranilidă 621
Butirat de etil 514, 549
2-Butirilciclohexanonă 467, 523
Butirilciclopentanonă 467, 523
Butirofenonă 352, 621
γ-Butirolactonă 353
Butironitril 237
n-Butoxibenzen 22
Büchner, pîlnie 59
Camfenă 613
Camfor 434, 541
Cannizzaro, reacția 534
—, — mixtă 495, 535
—, — MLG, 536
—, ind. bibl. 565
ε-caprolactamă 191, 392, 452, 621, 624
n-capronitril 237, 469
Carbazol 409
Carbene 595
2-Carbetoxi-3-fenil-ciclohexen-5-onă-(1) 559
10-Carbetoxioctalonă-(2)-$\Delta^{1,9}$ 499
2-Carbetoxi-2-(γ — $\Delta^{1,9}$-oxobutil)-ciclohexanonă 499
Carbodiimide 452
Carbonat de potasiu, agent de uscare 48
Carboxilarea aromatelor 364
—, ind. bibl. 375
— fenolilor, MLG 365
Carboximetilceluloză 222, 526
Cărbune activ 91, 92, 701
Carotinoide 494
Catalizatori Adams 313
— de hidrogenare 313
— oxidici 313
—, influențarea reacțiilor prin 158, 284
— cu complecși metalici 308, 323
Celuloză 87, 91
—, dinitrat 211
—, ester 269
—, eteri 222
—, trinitrat 211
—, xantogenat 471
Cetenă 462, 471
—, preparare 206
—, reacții, ind. bibl. 563
Cetene 257, 471
—, formarea prin transpoziție Wolff 614
—, preparare, ind. bibl. 268
α-Cetoalcooli la condensarea esterică 510
α-Cetoaldehide, prin oxidare cu dioxid de seleniu 384
3-Cetobutanol-etilencetal 481
Cetali 426
Cetone, acetalizare 426
—, alchilare 526
—, aminare, reductivă catalitică, MLG 476
—, constante fizice, derivați, tabel 682
—, determinare cantitativă, 425
—, determinarea greutății echivalente 426
—, din cloruri de acid prin intermediul combinațiilor metal-organice, ind. bibl. 566
—, etinilare, MLG 493
—, frecvențe caracteristice în IR, 114
—, halogenare 523
—, hidrogenare catalitică în prezența amoniacului sau aminelor 476
—, identificare 644, 652
—, — ca dinitrofenilhidrazone, MLG 424
— — ca *p*-nitrofenilhidrazone 644
— — ca semicarbazone, MLG 424
—, lungirea catenei 595, 614
—, mărirea ciclului 595, 614

—, α, β-nesaturate, preparare, vezi Registrul de metode
— —, activitate fiziologică 578
— —, reducere selectivă prin hidrogenare catalitică 473
—, preparare vezi Registrul de metode
—, purificare 421, 431
—, reacţii aldolice 494
—, reacţia cu diazometan 595
—, reducere prin hidrogenare catalitică 473
— — după Meerwein-Ponndorf — Verley 531
— — cu hidruri complexe metalice 539
— — după Kijner-Wolff 483
— — —, MLG 484
—, substituţie electrofilă 349, 362, 363
Cetone α-halogenate, MLG 596
Chelaţi, formarea în sinteze Kolbe-Schmidt 365
—, a combinaţiilor β-dicarbonilici 516
Chemical Abstracts 140
Chemical Titles 141
Chemisches Zentralblatt 142
Chemosorbţie 314
Chimie, teoretică, organică, ind. bibl. 147, 168
Chimicale de laborator, toxicitate 715
Chimicale, păstrarea lor 132, 136
Chinhidronă 397
Chinizarină 351
Chinolină 555
—, substituţie nucleofilă 369
—, sinteză după Skraup 554
—, —, ind. bibl. 567
Chinoline, alchilare 369
—, arilare 370
—, preparare vezi Registrul de metode
Chinolin-4-aldehidă 384
Chinone 394
—, preparare v. Registrul de metode
—, identificare 653
—, constante fizice a derivaţilor, tabel 678
Chinonimine 590
Chinonmonoxima 367
Chinoxaline 433
Cianacetamidă 448
p-Cianbenzaldehidă 384
1-Cianbutadienă-(1,3) 265
1-Cian-1-carbetoxi-2-fenil-pentanonă-(4) 559
Cianetilare 552
—, ind. bibl. 567
Chianhidrina acetaldehidei 489
— acetonei 392, 489
Cianhidrine, MLG 489
—, ind. bibl. 564
Cianine, absorbţia luminii 109
3-Cianpiridină 372, 469
Cianură de benzil 184, 237, 238, 333, 469, 475, 513, 541, 559
— — *m*-brombenzil 237
— — *o*-brombenzil 237, 469
— — *p*-brombenzil 237, 469
— — *m*-clorbenzil 237, 469
— — *o*-clorbenzil 237, 469
— — *p*-clorbenzil 237, 469
— — *n*-decil 237, 481
— — 2,4-dimetil-benzil 237, 469
— — 2,5-dimetil-benzil 237, 469
— — 2,5-dimetoxibenzil 237, 469
— — 3,4-dimetoxibenzil 237, 469
— — *n*-dodecil 237, 469, 481
— — *n*-hexil 237, 469
— — potasiu 701
Cianuri de alchil 235
— — —, preparare v. Registrul de metode
Cicloaditii 303, 598, 607
—, 1,3-dipolare 504, 597
Ciclobarbital 452
Ciclobutani 303, 558
Ciclobutanone 466
Ciclodecanone 311
trans, trans, cis-Ciclododecatrienă-(1,5,9) 311, 313
Cicloheptanonă 615
Cicloheptatrienil, cation 324
Ciclohexadienă-(1,3) 260, 367
Ciclohexan 183, 320, 410
—, conformaţie 248, 268
trans-1,2-Ciclohexandiol 283, 611
Ciclohexandionă-(1,2) 385
— -(1,3) v. Dihidroresorcină
Ciclohexanol 252, 253, 296, 320, 378, 389, 404, 441
Ciclohexanonă 320, 392, 422, 428, 430, 434, 476, 493, 503, 508, 514, 537, 559, 615, 521, 622
—, etilcetal 430
—, dietilcetal 428
—, cianhidrină 489
Ciclohexilacetaldehidă, dimetilacetal 319
Ciclohexilamină 476
Ciclohexilbenzen 347
Ciclohexil-vinil-eter 296
Ciclohexenă 187, 252, 253, 260, 280, 283, 347
trans, trans-Ciclooctadienă-(1,5) 311
Cicloctatetraenă 311, 312
Ciclooligomerizare 311
Cicloparafine, frecvenţe caracteristice în IR 114
Ciclopentadienă 307
—, reacţia aldolică 501
Ciclopentadienil anion 324
Ciclopentanaldehidă 611
Ciclopentanol 252, 475
Ciclopentanonă 422, 429, 475, 493, 559, 621
Ciclopentanonă-etilencetal 429
Ciclopentenă 252, 283
Ciclopropani, preparare v. Reg. de metode la alcani
Cicloreversie 304
Ciclul acizilor graşi 517
Cifră de iod 280
p-Cimen 408
Citocromi 378
Ciugaev, reacţia 263
Citral 499
Claisen, reacţia 511

—, condensare 510, 557, 580
Claisen-Schmidt, reacția 495
Claisen-Tișcenco, reacția 278, 531, 534
Clausius-Clapeyron, ecuația 57
Clemmensen, reducerea 482, 564
Clor 180
—, energia de disociere 172
Cloracetamidă 448
p-Cloracetofenonă 352, 387, 404, 484
Cloral 278, 394, 526, 533, 541, 549, 702
—, hidrat 426, 624, 702
Cloramfenicol 501
Cloramină 605
—, aplicare la clorurarea aromatelor 341
Cloranil 397, 406
2-Cloranilină 572, 586
3-Cloranilină 572, 582
4-Cloranilină 572, 582, 586
m-Clorbenzaldehidă 536
o-Clorbenzaldehidă 217, 536
p-Clorbenzaldehidă 217, 536
Clorbenzen 338, 343, 352, 362, 410
p-Clorbenzensulfoclorură 338, 602, 604
1-Clor-3-brompropan 301, 528
2-Clorbutan 347
Clorciclohexan 183
Clor-dimetileter, clormetilare cu, 360
1-Clordodecan 237
2-Cloretanol 117, 227, 281
p-Cloretilbenzen 484
p-Clor-etil-metil cetonă 257
2-(1-Cloretil)-tiofen 258
m-Clorfenol 582
p-Clorfenol 582
Clorfenoli 343
1-Clortoluen 237
Clorhidrine 279, 281, 284
1-Clor-2-hidroxietan 227, 281
—, spectru IR 117
Clormetilarea 325, 359
— aromatelor MLG 360, 375
α-Clormetilnaftalină 237, 361
2-Clormetiltiofen 361
m-Clornitrobenzen 586
o-Clornitrobenzen 586
p-Clornitrobenzen 369, 572
Clorofilă 173
Cloroform 184, 403, 702
1-Clorpentan 237
3-Clor-propandiol-(1,2) 281
β-Clorpropionaldehidacetal 261
β-Clorpropionitril 556
Clorsulfonarea 336
— aromatelor, MLG 337, 374
4-Clortiofenol 602
m-Clortoluen 185, 586
o-Clortoluen 180, 185, 586
p-Clortoluen 180, 185, 382, 586
Clorurare la cald 279
Clorurarea aromatelor 325
— —, viteze relative de reacție 341
— —, importanța tehnică 343
Clorurare radicalică 180, 191
— — a alchilaromatelor, MLG 181
— —, privire de ansamblu 185
— cu clorura de sulfuril MLG 183
Clorura acidului acetilsulfanilic 340
— — cinamic 464
— — fenilacetic 464, 522, 597
— — *p*-metoxibenzoic 464
— — 3-nitrobenzoil 464
— — 4-nitrobenzoil 443, 464
— — tricloracetic 464
— — *p*-toluic 464
Clorură de acetil 352, 464, 467, 520
— — alil 183, 281, 300, 410
— — benzil 180, 183, 184, 227, 237, 361, 528
— — —, după Blanc MLG 361
— — benziliden 180, 183, 217
— — benzilmagneziu 546
— — benzoil 184, 403, 459, 520, 597, 657
— — —, viteza de reacție cu aniline substituite 165
— — *m*-brombenzoil 464
— — *p*-brombenzoil 464
— — *n*-butil 237, 347
— — *terț*-butil 209, 347
— — —, -magneziu 549
— — *n*-butiril 352, 464, 467, 520
— — *i*-butiril 464, 520
— — calciu 45
— — ciclohexil 183
— — *o*-clorbenzil 180, 237
— — *p*-clorbenzil 180, 237
— — *o*-clorbenziliden 180, 217
— — *m*-clorbenzoil 464
— — *p*-clorbenzoil 464
— — 2,4-dimetilbenzil 237, 361
— — 2,5-dimetilbenzil 237, 361
— — 2,5-dimetoxibenzil
— — 3,4-dimetoxibenzil
Clorură de 3,5-dinitrobenzoil 443, 464
— — *n*-dodecil 237
— — etil 184, 256, 278
— — etilenă 256, 278
— — fenacetil 464, 597
— — α-feniletil 180
— — formimidă
— — ftaloil 464
— — *n*-hexil 237
— — 2-hidroxi-5-nitrobenzil 361
— — metil 83, 208
— — *o*-metil-benzil 180
— — metilen 183, 702
— — α-naftil-metil 237, 361
— — α-naftoil 464
— — neomentil 249
— — *p*-nitro-benziliden 180
— — *n*-propil 347
— — *i*-propil 347
— — propionil 352, 464, 467
— — sulfuril 182
— — 2,4,6-trimetil-benzil 237, 361

— — tritil 215, 221, 348
— — vinil 256, 258, 278, 323, 410
Cloruri de acizi carboxilici
— — — —, alcooliză 440
— — — —, hidroliză 416, 459
— — — —, identificare 647
— — — —, preparare v. Reg. de metode
— — — —, reacţii cu comb. β-dicarbonilice 518
— — — —, reacţii cu enamine 465
— — — —, reducere cu sodiu 479
— — — —, reducere la aldehide 474
Coeficient de repartiţie 79, 83
β-Colestanol 565
Colesterină 406, 441, 534
—, acetat 441
Δ^5-Colesten-3-on-etilencetal 430
Δ^4-Colestenonă-(3) 430, 534
Coloană capilară 88
Coloană de distilare cu bandă rotativă 72
Colodiu 211
Coloranţi de developare 590
— cu sulf 406, 591
Combinaţii cu legături C—H acide
— — — —, adiţie la compuşi carboxilici α, β-nesaturaţi 557
— — — —, alchilare 526
— — — —, — cu baze Mannich 505
— — — —, condensare Knoevenagel 501
— — — —, halogenare 523
— — — —, nitrozare 579
— — — —, reacţii 483
Combinaţii carbonilice, alchilare 565
— —, bromurare 523
— —, hidrogenare catalitică 473
— — α, β-nesaturate, adiţie de amine 552
— — —, reacţie cu diazoderivaţi alifatici 597
— —, reacţii 550
— —, spectre UV 109; spectre IR 114
Complecşi σ 326; la sulfonarea aromatelor 334
Complecşi π 270, 308, 324
Complex de acid cromic-piridină, oxidare cu 388
Complex cu transfer de sarcină 270, 324
Compuşi nitro alifatici 238
— — —, diferenţiere dintre cei primari, secundari şi terţiari 580, 649
— — aromatici, frecvenţe caracteristice în IR 115
— polihidroxilici, oxidare selectivă 393
Condensare aldolică 486, 488
— benzoinică 501
— esterică 488, 500, 509
— —, MLG 513
Conformaţie 247
—, influenţă asupra orientării la eliminare 247, 264
Conjugare 109, 113, 117
Constantă de disociere 153
— — — a acizilor benzoici substituiţi 164
— — — a combinaţiilor C—H acide 485
— — echilibru 152
— — viteză a reacţiilor 195
Control cinetic al reacţiilor 158, 329
— — la alchilare Friedel-Crafts 345
— — la sulfonarea naftalinei 335
Control termodinamic 158
— — la alchilare Friedel-Crafts 346
— — la sulfonarea naftalinei 335
Cope, reacţia, MLG 502
Covalenţă 158
Cozimază 377
Cracare 173, 178, 405
Craig, repartiţie 64
m-Crezil-metil eter 219
o-Crezil-metil eter 219
p-Crezil-metil eter 219
m-Crezol 219, 441, 582
o-Crezol 219, 582
p-Crezol 219, 582
Criptobaze 530
Cristalizare 53, 55
Cristal violet 364
Cromat de *terţ*-butil, oxidare cu 388
Cromatografie 64, 137
Cromatografie în strat subţire 95
Cromatografie pe hîrtie 137, 482, 654, 657
Cromofori 109
Cuantă luminoasă, energie 173
Cuaternizarea aminelor terţiare, MLG 226
Cumen 188, 338, 347, 349, 410
—, autooxidare 188
Curtius, degradare 618, 632

Dacron 382, 445
Darzens, sinteza esterilor glicidici 488, 500, MLG 512
—, ind. bibl. 564
DDT 278, 343, 362, 363, 410, 526
Decalină 408
cis-Decalol-(2) 319, 390, 541
cis-Decalonă-(2) 390, 541
Decametilenglicol 481
Decanol-(1) 288, 481
Decarbonilarea esterilor β-carboxiloxalici 512, MLG 516
Decarboxilarea acizilor β-cetonici 266, 455
— acizilor malonici 456
Decenă-(1) 259, 288, 280
Decină-(1) 260
Decolorarea soluţiilor 92
Dederon 320, 392, 452, 623
Deflegmator 73
Dehidrobenzen 373
Dehidrogenare 257, 376
— catalitică 405
— — a alcoolilor 390
— — — —, MLG 390
— — a hidroaromaticelor 407
— —, aplicaţie tehnică 409
— cu sulf, MLG 409
— ind. bibl. 411
Dehidrohalogenare 240, 257

Delepine, reacție 224
Demianov, transpoziție 631
Deniges, reactiv 646, 710
Densitate 102
— electronică 122, 158
— optică 106
Deplasare batocromă 109
Deplasare hipsocromă 109
Derivați acrilici 256
Derivați ai acidului carbonic, preparare vezi Registrul de metode
Derivați ai acizilor carboxilici, identificare 659
Derivați carbonilici heteroanalogi 567
Derivați carboxilici, reacții cu bazele, mecanism 434
Derivați de diazoniu, preparare vezi Registrul de metode
— — —, cuplarea cu derivații β-dicarbonilici 588
Derivați α-dicarbonilici 580
Derivați β-dicarbonilici, aciditate 485
— —, acilare 488, 518
— —, —, MLG 519
— —, alchilare 192, 508, 526
— —, —, MLG 527
Derivați β-dicarbonilici, preparare vezi Registrul de metode
— — asimetrici dialchilați 527
— —, aplicație preparativă, privire de ansamblu 517
— —, halogenare 524
— —, prin condensare esterică, MLG 542
— —, reacții de identificare 517, 433
— —, scindare acidă 520
— —, scindare cetonică 455
Derivați halogenați, adiție radicalică la alchene 298
—, reactivitate în reacția cu magneziu 544
Derivați halogenați, frecvențe caracteristice în IR 115
— —, constante fizice, derivați, tabel 679
— —, hidrolizabilitatea halogenului 650
— —, identificare sub formă de picrați de *S*-alchilizotiuroniu, MLG 229
Descompunerea diazoderivaților 581
Deshidratarea 231, 250
— alcoolilor în fază lichidă, MLG 251
— — în fază gazoasă, MLG 253
— 1,2-glicolilor 610
—, importanță tehnică, privire de ansamblu 256
Desulfurare prin hidrogenare catalitică 474
Detector de ionizare 88
Detergenți 285, 410, 476
Determinarea greutății echivalente 486
— — — la acizi carboxilici 658
— — — la acizi sulfonici 665
— — — la alcooli și halogenuri de alchil, prin săruri de *S*-alchil-tiuroniu 229
— — — la amine 573
— — — la aromate, prin acizi aroilbenzoici 662
— — — la esteri carboxilici 457
Determinarea greutății echivalente la mercaptani și tiofenoli 664
Determinarea hidrogenului activ după Zerevitinov 545
Determinarea *p*H-ului cu acid diazoacetic 593
Dewar, vas 35
Dezalchilare 346
Dezaminare 575
Diacetonalcool 496, 499
Dialchilsulfați, preparare 275
—, alchilarea cu 218
Dialdehidă adipică 290
Dialdehidă glutarică 428, 507
Dialdehidă malonică, valoarea pK_a 485
Dialdehide prin ozonoliza dienelor 290
1,4-Diaminobutan 621
1,6-Diaminohexan 475
2,4-Diaminotoluen 572, 586
Dian 362, 392
Diazoalcani, adiție nucleofilă la legături multiple 591
—, reacții 592
—, reacții cu derivați carbonilați 592
Diazoaminobenzen 587
α-Diazocetone 576, 595
—, preparare, MLG 596
Diazoderivați 304, 591
— alifatici, stabilitate 593
— —, sinteze cu, ind. bibl. 606
α-Diazoesteri 576
Diazohidroxid 576
Diazometan 592, 594, 596, 615
—, reacții cu derivați carbonilați 595
Diazometilbenzilcetonă 597, 616
Diazometilfenilcetonă 597, 616
Diazometilheptadecilcetonă 597, 616
Diazometil-*p*-metoxifenilcetonă 597, 616
Diazometil-α-naftilcetonă 597, 616
Diazometilpentadecilcetonă 616
Diazotare 574
— a aminelor aromatice, MLG 577
—, ind. bibl. 606
Dibenzilacetonă 318, 497
Dibenzilsulfură 227
Dibenzoilmetan 514
Diboran 287
p-Dibrombenzen 344
1,4-Dibrombutan 209, 213, 237
trans-1,2-Dibromciclohexan 260, 280
1,2-Dibromdecan 260, 280
1,2-Dibrometan 230, 237, 281, 528
1,2-Dibrom-1-feniletan 260, 280
2,4-Dibromfenol 344
1,2-Dibromheptan 280
1,2-Dibromhexan 260, 280
1,2-Dibromoctan 260, 280
1,3-Dibrompropan 209, 237, 301, 528
trans-1,2-Dibromstilben 281
1,2-Dibromstiren 281

Dibromuri vicinale, MLG 279
Di-*terț*-butilperoxid 709
—, energia de disociere 172
Di-*n*-butilsulfură 227
3,3-Dicarbetoxi-3-acetamino-propionaldehidă 559
Dicetone, preparare vezi Registrul de metode la derivați β-carbonilici și la cetone
β-Dicetone, reacții cu derivați de diazoniu 588
—, scindare
1,4-Dicianbutan, vezi Dinitrilul acidului adipic
Diciclohexilamină 225, 476, 538
Diciclohexiletilamină 243, 257
Diciclohexilmetilamină 538
2,4-Diclobenzaldehidă 217
p-Diclorbenzen 343, 410
1,4-Diclorbutan 214, 237
1,4-Diclorbutenă-2 281
Dicloretan 256, 258, 281, 702
Dicloretilenă 410
2,4-Diclorfenol 258, 343
1,2-Diclorhidrină 282
Diclormetan 702
1,3-Diclorpropan 237
2,3-Diclorpropanol-1 282
2,4-Diclortoluen 586
Diclorura acidului adipic 464
Diclorura acidului sebacic 464, 597
Dieckmann, condensare, MLG 513
—, —, ind. bibl. 565
Dieldrin 184, 306
Diels-Alder, reacție 270, 304
—, —, condiții de lucru 307
Diene 280
— conjugate, adiția diazoalcanilor 597
— —, prin piroliza esterilor 265
—, repartiția electronică 294
Dietilacetali, MLG 428
Dietilacetalul acetofenonei 255, 428
Dietilacetalul acroleinei 264, 428
Dietilacetalul aldehidei acetice 428
Dietilacetalul bromacetaldehidei 261
Dietilamină 538, 553
p-Dietilaminobenzaldehidă 358
1-Dietilaminobutanonă-(3) 508
1-Dietilaminohexină-(2) 507
β-Dietilaminopropionitril 553
N,*N*-Dietilanilină 358
p-Dietilbenzen 379
Dietilcarbonat 512, 549
Dietilcetoncianhidrină 489
Dietilenglicol 703
Dietilesterul acidului butilidenmalonic 503
Dietil-etanfosfonat 631
Dietileter 189, 213, 241, 278, 704
Dietilmetilcarbinol 549
Dietilpropilcarbinol 549
Dietilsulfat 224, 237
Dietilsulfură 227
Dietiltartrat 401, 438
Difenil 352
Difenilcarbinol 475
Difenilcetenă 237
1,2-Difenil-1-cianpentanonă-(4) 559
1,1-Difeniletanol 252
1,1-Difeniletenă 252, 434
1,2-Difenilglicol 475
Difenilmetilcarbinol 252, 549
1,1-Difenilpropenă-(1) 434
Difenilsulfonă 338
1,3-Difeniltriazenă 587
Difluorclormetan 184, 232
Difluordiclormetan 184, 232
Diglicol 703
—, dinitrat 211
Dihalogenuri, vicinale 279
Dihidroantracen 409
Dihidropiran 418
Dihidropiridine după Hantzsch 561
Dihidrorezorcină 318, 494
Dihidrorezorcine, prin adiția Michael 557
1,4-Dihidroxiantrachinonă 351
2,4-Dihidroxibenzaldehidă 355, 358
1,10-Dihidroxidecan 481
2,2-Dihidroxidietilsulfură 227
2,2-(Di-*p*-hidroxifenil)-propan 362
Diizocianați 235, 471
Diizopropileter 189, 213, 278
Dimedonă pentru identificarea aldehidelor 560, 653
1,6-Dimercaptohexan 230
1,3-Dimercaptopropan 230
Dimetilacetamidă 197
2,4-Dimetilacetofenonă 352, 387
2,3-Dimetilacroleină 428
2,3-Dimetilacroleindietilacetal 428
Dimetilamină 508
p-Dimetilaminobenzaldehidă 358, 503
1-Dimetilamino-butadienă, absorbție în UV 111
1-Dimetilaminobutanonă-(3) 263, 508
1-Dimetilamino-2-fenilbutanonă-(3) 508
1-Dimetilamino-3-fenilpropanonă-(3) 508
1-Dimetilamino-2-metilbutanonă-(3) 508
2-Dimetilaminometilciclohexanonă 508
1-Dimetilamino-2-metil-3-fenilpropanonă-(3) 508
1-Dimetilamino-3-(*p*-metoxifenil)-propanonă-(3) 508
N,*N*-Dimetilanilină 358, 363, 368, 589
—, absorbție în UV 110
N,*N*-Dimetilbenzilamină 538
2,3-Dimetilbutadienă-(1,3) 253
2,3-Dimetilbutandiol-(2,3) 253, 610
2,3-Dimetilbutanol-(2) 252
3,3-Dimetilbutanol-(2) 475
2,3-Dimetilbutanonă-(3)-etilencetal 430
2,3-Dimetilbutenă-(2) 252
N,*N*-Dimetil-*n*-butilamină 538
5,5-Dimetildihidrorezorcină pentru identificarea aldehidelor 557
Dimetileterul pirocatechinei, vezi Veratrol

Dimetileter 203
Dimetiletilcarbinol 549
N,N-Dimetilformamidă 197, 357, 703
Dimetilizopropilcarbinol 252, 549
Dimetilnitrozamină 577
2,2-Dimetilpentenă-(3) prin piroliza esterilor 264
Dimetilsulfat 213, 218, 220, 237, 529, 703
Dimetilsulfit pentru acetalizare 427
Dimetilsulfoxid 197, 369, 703
—, anion 369
3,4-Dimetoxiacetofenonă 352, 404, 484
3,4-Dimetoxianilină 618
2,4-Dimetoxibenzaldehidă 358
3,4-Dimetoxibenzaldehidă 219, 358
3,4-Dimetoxibenzamidă 618
3,4-Dimetoxietilbenzen 484
Dimroth, refrigerent 22
Dinitrilul acidului adipic 237, 238, 281, 469, 475
Dinitril izopropilidenmalonic 503
1,3-Dinitrobenzen 333, 572
2,4-Dinitroclorbenzen pentru identificarea alcoolilor, aminelor și mercaptanilor 371
2,4-Dinitrofenilhidrazină 371, 424
2,4-Dinitrofenilhidrazone, MLG 424
— pentru identificarea aldehidelor, tabel cu p.t. 668, 669
— pentru identificarea cetonelor, tabel cu p.t. 682
2,4-Dinitrofenilsulfuri, identificarea mercaptanilor și tiofenolilor, tabel cu *p.t.* 687
2,4-Dinitrofluorbenzen pentru identificarea alcoolilor, aminelor și mercaptanilor 370
2,4-Dinitronaftol-(1) 335
2,4-Dinitrotoluen 333, 572
Dioctilftalat 392
Dioli 285, 382
Dioxan 189, 213
1,3-Dioxolani 429
Dioxolani, preparare, MLG 429
Dipropiletilcarbinol 549
Di-*n*-propilsulfură 227
Dispersie optică rotatorie 105, 138
Disproporționarea radicalilor 174, 302
Distilare 57
—, aparatură pentru distilare în vid 60
— azeotropă 75
—, coloane 70
— cu vapori de apă 74
— fracționată 64
—, ind. bibl. 137
—, viteză 63
Ditiocarbamați 471
Ditioglicol 230
Ditiolani 431
Dodecanol 481
Dodecenă-(1) 259, 280
Dodecilamină-(1) 481
Dodecilbenzeni 349
n-Dodecilmercaptan 230
Dodecină-(1) 260
Doebner-Miller, sinteză 554
Dolantină 529
Dolcontral 529
Donori de electroni 163
Dozarea conținutului de peroxizi 459
Dralon 256, 278
Drierit 45
Duroplaste 362

Ebuliometru 101
Ecranare diamagnetică 119
Efect de vecinătate 114, 199
— inductiv 160, 167
— —, influență asupra acidității acizilor carboxilici 413
— —, — — bazicității aromatelor 327
— —, — — densității electromere din legăturile multiple C—C 268
— —, — — formării de cianhidrine 489
— —, — — reactivității grupărilor carbonilice 413, 427
— —, — — reactivității sărurilor de diazoniu 587
— —, — — substituției de gradul II la aromate 326, 327
— —, — — substituției nucleofile aromatice 368
— —, — — substituției radicalice 178, 179
— izotopic 326
— — cinetic 326
— *M* 162, 163, 165, 166, 167
— —, influență asupra acidității acizilor carboxilici 413
— —, — — bazicității aromatelor 324
— —, — — densității electronice a legăturii multiple C—C 268
— —, — — reactivității grupărilor carbonilice 413, 427
— —, — — reactivității sărurilor de diazoniu 587
— —, — — stabilității radicalilor 174
— —, — — substituției aromatice nucleofile 368
— —, — — substituției de gradul II la aromate 242
— —, — — substituției radicalice 177
— peroxidic 299
— steric 155
Einhorn, reacția 403
—, varianta alcoolizei clorurilor de acid, MLG 403
Einstein—Bohr, ecuația 106
Electrofilie 376
Electroni II 108, 162
— σ 108
Eliminare 240
—, adiție și mecanism 373
— bimoleculară 242
—, desfășurare sterică 246
Eliminare ionică, privire de ansamblu 240, 294
— monomoleculară 241
—, orientarea ei 244

— termică 263
Eluare 92
Elucidarea structurii cu metode spectrale 105
— — prin degradare Hofmann 262
— — prin ozonizare 290
Enamine 415, 419, 465,
—, acilare 465
—, — MLG 466
—, alchilare cu olefine electrofile 558
—, preparare, MLG 421
—, preparare și reacții, ind. bibl. 563
—, hidroliză 427
— pentru adiția Michael 561
β-Enaminesteri, alchilare 526
Energie de activare 155
— de rețea 159
Endioli 480
Enolat de magneziu prin derivați Grignard 547
Enoleteri 255, 426
—, hidroliză 428
—, preparare MLG 255, 295
Enoli, identificare prin reacția cu $FeCl_3$ 516, 645
Enolizare 487, 517
Entalpie de disociere 172
— standard de reacție 176
Entropie de activare 156
Epiclorhidrină 184, 282
1,2-Epoxiciclohexan 283
Epoxidare 270, 282
+, MLG 283
—, ind. bibl. 321
+ olefinelor, viteză relativă de reacție 269
2,3-epoxiester 500
1,2-Epoxietilbenzen 283
Epoxizi 282, 303, 612
—, preparare MLG 283, 612
—, reacții 285
—, —, ind. bibl. 321
—, transpoziția la aldehide și cetone 612
Erlenmeyer, sinteză 488, 500
Ester acrilic 265
Esteraldehide 512
Ester izobutilidenmalonic 503
— izobutilmalonic 528, 454
— α-izobutiril-acetil-acetic 520, 528
— *m*-crezilic al acidului acetic 185, 441
— dietilic al acidului acetaminomalonic 559, 573
— — — — adipic 439, 514, 541
— — — — 2-acetilglutaric 559
— — — — acetilmalonic 520
— — — — 2-*n*-butil-2-etoxicarbonil-glutaric 559
— — — — *n*-butilmalonic 454, 528, 559
— — — — acetaminomalonic-β-cianetil 475, 559
— — — — *n*-butirilsuccinic 300
— — — — decandicarboxilic-(1,10) 616
— — — — fenacetilmalonic 520
— — — — fenilmalonic 516
— — — — ftalic 439
— — — — izonitrozomalonic 573, 580
— — — — metilmalonic 516
— — — — mezoxalic 385
— — — — oxalic 438, 514
— — — — *n*-propilmalonic 454, 528
— — — — sebacic 439, 481
— dimetilic al acidului adipic 439, 541
— —, saponificare 453
— etilic al acidului acetilacetic 422, 430, 475, 514, 520, 528, 559
— — — — —, pK_a 485
— — — — 3-acetilpiruvic 514
— — — — acrilic 553, 556, 559
— — — — —, spectre IR 117
— — — — α-alil-acetilacetic 456, 528
— — — — β-benzilaminocrotonic 422
— — — — β-benzilaminopropionic 553
— — — — benzoilacetic 520, 522
— — — — α-benzoilacetilacetic 522
— — — — *n*-butirilacetic 522
— — — — α-butirilacetilacetic 522
— — — — α-4-butirilbutiric 514
— — — — izobutiric 438, 514
— — — — izobutirilacetic 522
Ester etilic al acidului α-izobutiril-acetilacetic 522
— — — — α-izobutiril-izobutiric 514
— — — — caprilic 438, 481
— — — — caprinic 438, 541
— — — — 3-carboxi-3-fenilpiruvic 514
— — — — cianacetic 448, 503, 512, 559
— — — — —, valoarea pK_a 485
— — — — 2-ciancinamic 503
— — — — cianetil-acetilacetic 629
— — — — 1-cianetil-ciclohexanon-2-carboxilic 559
— — — — α-cianfenilacetic 516
— — — — 3-cian-3-fenilpiruvic 515
— — — — 2-cian-3-metilcinamic 503
— — — — 2-cian-3-metilpenten-2-carboxilic 503
— — — — ciclopentanon-2-carboxilic 514, 622
— — — — cloroformic 451, 618
— — — — β-clorpropionic 556
— — — — cumarin-3-carboxilic 503
— — — — decanoic 438, 481
— — — — dibenzoilacetic 520
— — — — α, γ-difenilacetilacetic 514
— — — — β-dimetilcrotonic 422, 529
— — — — dodecanoic 438, 481
— — — — fenilacetic 481, 514, 616
— — — — 4-fenilacetilacetic 522
— — — — glioxalic-semiacetal 401
— — — — β-hidroxibutiric 475
— — — — 4-hidroxipiperidinic 475
— — — — lactic 438
— — — — lauric 438, 481
— — — — margarinic 616
— — — — β-metilaminocrotonic 422
— — — — β-metilaminopropionic 553

— — — — — miristic 438, 481
— — — — — monocianetil-acetilacetic 559
— — — — — α-naftilacetic 616
— — — — — nonadecilic 616
— — — — — octanoic 438, 481
— — — — — 2-izopropil-2-(γ-oxo-butil)-acetilacetic 456, 559
— — — — — propionic 514, 549
— — — — — izovalerilacetic 516
Ester metilic al acidului acrilic 553, 556
— — — — — benzoilacetic 522
— — — — — *p*-brombenzoic 594
— — — — — β-bromizobutiric 556
— — — — — cianacetic 448
— — — — — 4-fenilacetilacetic 522
— — — — — *cis*-hexahidrosalicilic 318
— — — — — 3-metil-3-carboxipiruvic 514, 516
— — — — — *m*-nitrobenzoic 333
— — — — — piruvic 438
— *i*-propilic al acidului acetilacetic 514
— *n*-propilic al acidului acetilacetic 514
— trietilic al acidului etan-1,1,2-tricarboxilic 528
Esteri, vezi esterii acizilor carboxilici
— activați 447, 451
— ai acidului boric 212
— — — — — pentru determinarea zaharurilor 212, 430
— — — α-*n*-butilacetilacetic 456, 528, 630
— — — α-*n*-butirilacetoacetic 520, 522
— — — carbamic 451, 470
— — — chelidonic 512
— — — ciclohexan-1,4-dion-2,5-dicarboxilici 512
— — — clorcarbonic 451
— — — α-formilcarboxilic, MLG 513
— — — β-hidroxicarboxilic după Reformatsky 550
— — — α-hidroxi-metilencarboxilici, MLG 513
— — — β-carbonil-oxalici, decarbonilare 512, 516
— ai acizilor carboxilici, acidoliză 440
— — — —, alcooliză 440
— — — —, aminoliză 447
— — — —, determinarea greutății echivalente 461
— — — —, frecvențe caracteristice în IR 114
— — — —, identificarea componentei alcoolice, MLG 460
— — — —, hidroliză 416, 452
— — — — α,β-nesaturați, prin piroliză 265
— — — — — din esteri ai acizilor β-hidroxicarboxilici 550
— — — —, piroliză 263
— — — —, reducere 472
— — — —, — cu hidruri complexe 539
— — — —, — cu sodiu 479
Esteri ai acizilor carboxilici, saponificare 453
— — — —, transesterificare cu bromură de *p*-nitrobenzoil MLG 222
— — — β-cetocarboxilici 509
— — — —, hidroliză 453
— — — —, scindare acidă 455
— — — —, reacția cu săruri de diazoniu 587
— — — —, scindarea lor prin metoda Hunsdiecker MLG 522
— — — —, saponificare 453
— — — grași clorurați pentru prepararea aldehidelor 500
— — — — halogenați, hidroliză acidă 452
— alilici 183
— benzoilmalonici 520
— ciclohexilidencianacetici 503
— diazomalonici 576
— dicianetilmalonic 558
— α-fenilacetilacetici 520, 522
— fenacilici MLG 222
— *p*-fenilfenacilici, tabele cu p.t. 676
— fosfonici 635
— ftalici 392, 445
— glicidici 50
— — după Darzens, MLG 517
— — — —, ind. bibl. 564
— malonici 385, 501, 510, 520, 528, 558, 580
— —, hidroliză 453
— —, saponificare 454
— —, valoare pK_a 485
— mono-ftalici 442
— *p*-nitrobenzilici, MLG 222
— *p*-nitrobenzoici pentru identificarea alcoolilor 620
— 3-nitroftalici, pentru identificarea alcoolilor 442
Ester ortoformic 427, 470
— — pentru acetalizare 427
Esteri oxalici, condensări cu esteri 512
— oxalicarboxilici, MLG 584
— sulfonici, prin alcooliza sulfoclorurilor 601
Esterificarea 436
— alcoolilor 192, 206
— azeotropă 207
Esterificarea azeotropă, MLG 438
— cu HBr, MLG 207
— extractivă 207
— — MLG 439
— cu acid azotos 578
Etan, energia de disociere a legăturii C—H 172
Etanol 76, 217, 253, 256, 278, 296, 603, 697
—, spectrul RMN 123
—, valoarea pK_a 154
Etanolamină 215
Etenă 253, 256, 294, 320, 405, 409
—, absorbție în UV 110
Eter alchil-fenilpoliglicolic 349
— etilvinilic 296, 307
— etil-*n*-butilic 221
— de petrol 704
— fenil-vinilic 296

— pirocatechinmonometilic (guaiacol) 296
— *n*-propilfenilic 221
Eteri 35, 132, 273
—, aplicaţii industriale, privire de ansamblu 213
—, frecvenţe caracteristice în IR 114
—, identificare 652
—, preparare, vezi Registrul de metode
—, scindare 206, 213, 238
—, — alifatică simetrică ML 652
—, —, MLG 213
—, transpoziţie Wittig 630, 633
Eterificarea alcoolilor 212
— — în faza gazoasă 212, 241
— fenolilor, MLG 218
Etinilcarbinol vezi alchinoli
Etilaminhidroclorură 618
N-Etilanilină 541
2-Etilantrahidrochinonă 397
Etilbenzen 180, 183, 318, 338, 349, 485
p-Etilbenzen-sulfoclorură 338, 602
Etilceluloză 222
Etildiciclohexilamină 224, 243, 257
Etilencetali 427
—, MLG 429
Etilencetalul Δ^5-colesten-3-onei 430
— ciclohexanonei 430
— 2,2′-dimetilbutan-3-onei 430
— esterului etilic al acidului acetilacetic 430, 481
— metiletilcetonei 430
— oxidului de mesitil 430
Etilencianhidrină 282, 285
—, spectru IR 117
Etilenclorhidrină 227, 282
—, spectru IR 117
Etilendiamină 282
Etilenglicol 217, 256, 285, 296, 429, 704
—, transpoziţia Wittig 630, 633
— monometileter, spectru de masă 127
Etil-fenilcarbinol 389, 549
2-Etilhexanol 320, 392
Etil-izopropilcarbinol 389, 549
Etil-izopropilcetonă 389
4-Etiltiofenol 602
Etinilarea compuşilor carbonilici 488, 492
— — —, importanţă tehnică 494
— — —, MLG 493
1-Etinilciclohexanol 277, 493
1-Etinilciclopentanol 277, 493
p-Etoxibenzaldehidă 357
Etoxibenzen 221, 357
3-Etoxibutadienă-(1,3) 256
2-Etoxicarbonil-4,5-benzindol 630
2-Etoxicarbonil-6,7-benzindol 630
Etoxiciclohexenă 255
2-Etoxi-2,3-dihidropiran 307, 507
5-Etoxi-2-etoxicarbonilindol 630
5-Etoxi-3-fenil-2-etoxicarbonilindol 630
2-etoxihexenă-(1) 255
5-Etoxi-3-metil-2-etoxicarbonilindol 630
α-Etoxistiren 255
Evaporator rotativ 65
Evipan 452
Exerciţii pentru analiză organică 666
Exicator 47
Extincţie 106
Extractanţi 81
Extracţia 78
—, cap de 80
— substanţelor solide 79
— în mai multe trepte 83
— lichidelor 80
Eyring-Polanyi, ecuaţie 155

Factor steric 156
Falicainǎ 508
Farnesol 494
Fehling, soluţie 393, 710
Fenantren 395
Fenantrenchinonă 395
Fenantridonă 621
Fenazonă 452
p-Fenetidină 630
Fenilacetaldehidă 610
—, dimetilacetal 255, 315
Fenilacetamidă 618
Fenilacetilenă 281, 360
Fenilacetofenonă 352, 525
Fenilacetonă 456, 476
1-Fenil-2-brometan 209
1-Fenilbutadienă-(1,3) 434
DL-1-Fenilbutanol-(2) racemic 475
1-Fenilbutanonă-(3) 318
1-Fenilbuten-1-ol-(3) 533
3-Fenil-butin-1-ol-(3) 493
1-Fenil-1-cloretan 180
Fenil-clormetilcetonă 597, 616
Fenil-diazometilcetonă 597, 616
1-Fenil-3,4-dihidronaftalină 409, 549
1-Fenil-2,3-dimetilpirazolonă-(5) 452
DL-α-Feniletanol 475
α-Feniletilamină 478, 533
—, scindare în antipozi 478
β-Feniletilamină 238, 475, 541
Fenilglicină 491
Fenilglicol 284, 611
Fenilglioxal 385
Fenilhidrazone, pentru identificarea aldehidelor, tabel cu *p.t.* 688
—, — — cetonelor, tabel cu *p.t.* 682
—, — — aldehidelor şi cetonelor 421
Fenilizocianat 472, 619
Fenilmagneziu, bromură 549
DL-1-Fenil-2-metilaminopropan 477
1-Fenil-3-metilpirazolonă 452
1-Fenilnaftalină 409
Fenilogie 551
3-Fenilpentin-1-ol 493
Fenilsenevol 472
β-Fenil-tiopropionitril 300
Feniltiouree, pentru identificarea aminelor, MLG 472
—, tabel cu *p.t.* 672

Feniluree, identificarea aminoacizilor, tabel cu *p.t.* 675
N-Feniluretani, MLG 472
Feniluretani, identificarea alcoolilor, tabel cu *p.t.* 670
—, identificarea fenolilor, tabel cu *p.t.* 688
Fenil-vinilcetonă 257
Fenobarbital 452, 517
Fenol 188, 219, 221, 296, 333, 344, 346, 350, 366, 367, 369, 373, 382, 628
—, preparare 188, 343, 349, 365, 373, 410, 582, 626
—, reacție Mannich 505
—, utilizări 320, 362, 364
—, valori pK_a 485
Fenol-aldehide, MLG 354
Fenol-esteri 440
Fenol-eteri 217, 593
—, MLG 218
Fenoli, preparare vezi Registrul de metode
—, frecvențe caracteristice IR 114, 115
—, identificare 664
—, — ca benzoați 443
—, — cu clorură ferică 645
—, — ca feniluretani 472
—, constante fizice, derivați, tabel 688
Fentiazină 409
Ferment galben de oxidare 378
Fermenți 157
Filtrare 50
— la temperaturi joase 51
Finkel'štejn, reacție 192, 207, 230
—, ind. bibl. 239
Fischer, cuvă 100
Fischer, sinteza indolului 424, 628
—, — —, MLG 629
—, — —, ind. bibl. 633
Fischer-Tropsch, sinteză 158, 476
Fitol 494
Fluor, energie de disociere 172
—, identificare 639
Fluoralcani 228
Fluorbenzen, spectru UV 112
Fluorenă 385
Fluorenonă 385, 621
Fluorură de *n*-butil 230
Fluorură de *n*-heptil 232
Fluorură de *n*-hexil 232
Fluorură de *n*-octil 232
Fluoruri de alchil 232
— — —, preparare vezi Registrul de metode (compuși halogenați)
— — —, ind. bibl. 238
Formă eritro 432
Formaldehidă 392, 476, 497, 505, 537, 557
—, absorbție în UV 107
Formaldehidă-cianhidrină 490
Formalină 537, 704
Foronă 496
Forțe de dispersie 159
Fosfor galben 132, 133
Fosfor-ilide 258, 433, 563
Fosfor, pentaclorură la prepararea clorurilor de acid 463
—, — — — clorurilor de alchil 208
Fosgen 451, 709
Fotoliză 173
Fragmentare 125
Frecvențe, caracteristice în IR 114
Frecvențe de grup, în IR 114
Freon 232
Friedel-Crafts, acilare 325, 350, 352, 417
—, — cu acizi carboxilici 349
—, —, ind. bibl. 374
Friedel-Crafts, alchilare 192, 325, 344
—, reversibilitate 346
—, ind. bibl. 374
Friedel-Crafts, reacție, importanță, privire de ansamblu 349
Fries, reacție 350
—, —, ind. bibl. 374
Frită de sticlă 50
Ftalimidă 223, 562, 618
Ftalocianine 378
Ftalonitril 378
Fungicide 471
Furan 324
Furanozide, scindarea cu acid periodic 402
Furfuralacetofenonă 497
Furfuralacetonă 497
Furfurilamină 476
Furfurol 475, 476, 497, 504, 536, 538

Gabriel, sinteză 223
D-Galactoză 393
Galbenul lui Martius 335
Galben de naftol S 335
Gammexan vezi hexaclorciclohexan
Gardinol 211
Gattermann, sinteză 325, 353
—, ind. bibl. 375
Gattermann-Adams, sinteză 355
—, MLG 354
Gattermann-Koch, sinteză 325, 353
—, ind. bibl. 375
Gaze 28
—, dozarea 28
—, butelii 28
—, introducere 29
—, uscare 45
Gaz electronic 472
Geraniol 494
Gesarol, vezi DDT
Glicerină 184, 217, 281, 284, 410, 554
— din alcool alilic 284
Glicerintrinitrat 211
Glicină 225
Glicol, vezi etilenglicol
1,2-Glicoli, deshidratare 610
Glicoli, preparare vezi Registrul de metode
Glicoldinitrat 211
Glicoldivinileter 296
Glicolmonovinileter 296
Glicozide 430

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Glisantină 285
Globucid 605
Glucoză 430, 441, 475, 490
Gomberg-Bachmann, arilare 584
Grade de libertate ale unei molecule 112
Gramină 507, 508
Grăsimi, hidroliză 458
Grignard, reactiv 544
Grignard, reacție 531, 544
—, — pentru identificarea derivaților halogenați 661
Grignard, reducere 547
Grisuten 285, 382, 445
Gruparea nitro, heteroanaloagă cu gruparea carbonil 568
— —, drept cromofor 109
Grupări alchilice, tendință de migrare la transpoziții 609
Grupări carbonilice, heteroanaloage 414
— —, cromofori 109
Grupări funcționale, testarea la 641
Guaiacilvinileter 296
Guaiacol 296, 582

Halogenamide 617
Halogenare, 175, 341
— aromatelor 325
—, combinații C—H acide 524
— radicalică 180
Halogeni electrofili 271
—, identificare, ML 638
—, — prin probă Beilstein 638
—, reactivitate la halogenarea aromatelor 341
— — la substituția nucleofilă la aromate activate 369, 370
Halogenuri ale acizilor carboxilici, hidroliză 459
— — — —, identificare 647, 650
— — — —, preparare vezi Registrul de metode
— — — —, reactivitatea în acilarea Friedel-Crafts 349
— — — —, reducerea cu hidruri complexe 540
— de alchil, alchilare 217
— — —, determinarea greutății echivalente prin săruri de *S*-alchiltiuroniu 229
— — —, hidroliză 214
— — —, identificare 229, 235
— — —, derivați, tabele 679
— — —, preparare, vezi Registrul de metode (compuși halogenați)
— — —, reactivitate la alchilare Friedel-Crafts
— de benzil, toxicitate 181, 361
Halohidrine 270, 280
Hammett, ecuația lui 163, 413, 443
Hantzsch, sinteză, dehidropiridine 561
—, —, tiazoli 433
Hepta-decil-diazometilcetonă 597, 616
n-Heptanol 441, 475
Heptanonă-(2) 278
Heptenă-(1) 259, 266, 280, 300
Heptină-(1) 277
Herschberg, agitator 25
Heteroauxină 629
Heterocicluri, preparare vezi Registrul de metode
—, deficit de electroni π 327
—, exces de electroni π 327
Heteroliză 172
n-Hexaldehidă 391
Hexaclorbenzen 373
Hexaclorciclohexan 258, 299, 300, 410
—, determinare spectroscopică în IR 118
Hexa vezi hexaclorciclohexan 258
Hexaclorciclopentadienă 184, 258
Hexafeniletan, energia de disociere 172
Hexametilendiamină 238, 475, 476
Hexametilendiizocianat 472
Hexametilentetramină 392, 421
n-Hexan 705
Hexandiol-(1,6) 541
n-Hexanol 221, 391, 441, 603
Hexanonă-(2) 277, 428
— -dietilcetal 428
Hexatrienă, absorbție în UV 109
Hexenă-(1) 259, 266, 280
n-Hexiletileter 221
n-Hexilmercaptan 230
n-Hexilmetileter 221
Hexilnitrit-(1) 233
Hexină-(1) 260, 277
Hexobarbital 452
Hidantoină 500
Hidratare 277, 278
Hidrați de carbon, vezi zaharuri
— — — ai derivaților carbonilici 426
Hidrazide ale acizilor carboxilici, preparare vezi și Registrul de metode 416, 447
— — — —, preparare, ind. bibl. 563
— din esteri ai acizilor carboxilici 417
Hidrazină, energie de disociere 172
—, reducere cu, MLG 571
—, — —, ind. bibl. 606
—, hidrat 705
Hidrazine prin reducerea sărurilor de diazoniu 583
Hidrazinoliză 224, 447
Hidrazobenzen 570
Hidrazone, preparare vezi Registrul de metode la azometine
—, —, ind. bibl. 562
—, hidroliză 426
Hidrazo-bis-(ciclohexan-carbonitril) 492
Hidrazo-bis-(izobutironitril) 492
Hidroaromate, dehidrogenare 405
Hidrobenzoină 475
Hidroborare 286, 322
Hidrocarburi alifatice saturate, constante fizice, tabele 684
— — —, identificare 662
— — nesaturate, constante fizice, derivați, tabel 684
— — —, identificare ca dibromuri 280
— aromatice, identificare 661

— —, — ca acizi aroilbenzoici 353
— —, — ca picraţi 662
— —, — ca sulfonamide 604, 661
— —, — —, MLG 339
— — alchilsubstituite, identificare prin oxidare, MLG 380
— —, oxidare la chinone, MLG 395
— —, constante fizice, derivaţi, tabel 685
— — halogenate, preparare vezi Registrul de metode la derivaţi halogenaţi
— — — prin reacţie Sandmeyer, MLG 584
—, autooxidare, ML 188, 189
—, dehidrogenare 405
—, gazoase, marcarea buteliilor 38
—, preparare, vezi Registrul de metode
Hidrochinonă 219, 366, 397
Hidrochinondiacetaţi pentru identificarea chinonelor, tabel cu *p.t.* 678
Hidrochinondimetileter 219
Hidrochinonmonometileter 219
Hidrofil 159
Hidrofob 159
Hidroformare 409
Hidrogen 27, 313, 705
— activ, dozare după Zerevitinov 545
—, energia de disociere 172
Hidrogenare, generalităţi, ind. bibl. 323
— omogenă, catalizată 308
— catalitică 315
— —, MLG 316
— — a derivaţilor carbonilici 473, 563
— — a nitroderivaţilor 569, 572
— — cantitativă, MLG 317
— —, privire de ansamblu 320
— —, scindarea benziluretanilor 451
Hidroliza acetalilor 428
— acidă 453
— amidelor 417, 458
— cetalilor 429
— clorurilor anhidridelor de acizi 416, 458
— derivaţilor de acizi carboxilici 452, 647
— derivaţilor carbonilici heteroanalogi 426
— enaminelor 426
— enoleterilor 428
— esterilor 417, 453
— — acizilor benzoici substituiţi 164
— grăsimilor 458
— halogenurilor de alchil 214
— nitrililor 468
— uleiurilor 458
Hidroperoxizi 282, 284
—, preparare, vezi Registrul de metode
—, determinarea conţinutului 189
Hidroperoxid de cumen 189, 284, 349
— — — pentru obţinerea radicalilor 303
— — —, descompunerea acidă 625
3-Hidroxiacetilene 277, 492
p-Hidroxiazobenzen 570
m-Hidroxibenzaldehidă 216, 582
o-Hidroxibenzaldehidă, vezi aldehidă salicilică
3-Hidroxibutanal 252, 278, 496
Hidroxicetone, aromatice, preparare 350
3-Hidroxidecalonă-(2) 559
4-Hidroxiheptanonă-(2) 496
Hidroxilamină 425
Hidroxilamine, substituite 569, 570
Hidroxilare 270, 283, 284, 321
Hidroximetilare 325, 366
3-Hidroximetil-butanonă-(2) 497
α-Hidroximetilen-cetone 512
2-Hidroximetilen-ciclohexanonă 514
2-Hidroxi-1-naftaldehidă 355
4-Hidroxi-1-naftaldehidă 355
4-Hidroxipentanonă-(2) 497
β-Hidroxipropionitril 285
—, spectru IR 117, 118
δ-Hidroxivaleraldehidă 428
Hidroxid de benziltrimetilamoniu 552
— de potasiu, agent de uscare 45, 48
— de sodiu, ca agent de uscare 45, 48
Hidruri complexe, reducerea cu 539, 566
Hidrură de litiu 370
— de litiu-aluminiu 539, 706
— de litiu şi bor 539, 540
Hinsberg, separare 602
—, —, MLG 604
Hirsch, pilnic 51
Hock, sinteza fenolului 625, 626
Hofmann, degradarea amidelor 617, 632
—, — — MLG 617
—, — aminelor 241, 244, 261
—, — —, orientarea de eliminare 240
Homoliză 171
Houben-Hoesch, sinteză 325, 354, 375
Hunsdiecker, scindare esterică 521
—, — —, MLG 522

Identificarea substanţelor organice 635
— — —, plan de lucru 641
Igelit 303
Ilide 258, 432
—, transpoziţie 630
Imidazol 324
Imide ale acizilor carboxilici, adiţia la combinaţii carbonilice α, β-nesaturate 561
— — — —, identificare 648
Imide, identificare 324
Imidoesteri, hidrocloruri 470
Imine 421
—, preparare şi reacţii, ind. bibl. 582
Iminoesteri, vezi imidoesteri, clorhidraţi
Iminoeteri 470
Indamine 324, 591
Indantren 371
Index chemicus 142
Indicator N—CN 340
Indice de refracţie 102
Indofenoli 591
Indol 358, 507, 560
—, reacţia Mannich 505
Indol-3-aldehidă 358
Indol, 5-metoxi-2-etoxicarbonil- 630
β-(3-Indolil)-propionitril 560
Inducţie 159
Influenţe sterice la

— — — aminoliză 447
— — — bisubstituția aromatelor 329
— — — esterificare 436, 452
— — — formarea de cianhidrine 489
— — — formarea de radicali 174
— — — reacții de eliminare 241, 245, 246
— — — reducerea compușilor carbonilici 542
— — — saponificarea nitrililor 468
Ingold, regula 247
Inhibitori ai reacțiilor radicalice 175
Integratori 90
Inversie 194
Iod, energie de disociere 172
1-Iodbutan 211, 233
Iodciclohexan 211
Iodetan 211, 221
1-Iodhexan 211, 233
Iodmetan 211, 221
2-Iodoctan 211, 233
Iodoform, probă 403, 646
1-Iodpropan 211, 221
2-Iodpropan 211, 233
Iodură de *n*-butil 211
Iodură de ciclohexil 211
Iodură de etil 211
— — —, spectru RMN 124
Iodură de *n*-hexil 211, 233
Iodură de metil 211, 226, 228
Iodură de metil pentru identificarea aminelor terțiare 226
— — —, tabel cu *p.f.* 674
Iodură de metil-trifenilfosfoniu 228
Iodură de izopropil 211, 233, 528
Iodură de *n*-propil 211, 221
Iodurarea aromatelor 341
— —, ind. bibl. 374
Ioduri de alchil, vezi Registrul de metode (compuși halogenați)
— — — din alcooli, ind. bibl. 238
Ion de benzeniu 326
Ion de carbeniu-imoniu 420
Ion de carbeniu-oxoniu 426
Ion molecular 125
Isatină 624
Izoalcooli 476
Izoamilalcooli 579
Izoamilnitrit 579
Izoborneol, exo 613
DL-Izoborneol 541
Izobutan, energie de disociere C—H 172
Izobutanol 254, 256, 296
Izobutenă 254, 256, 293, 294, 348
—, polimerizare cationică 293, 294, 410
Izobutilenglicol 285, 613
Izobutilmercaptan 230
Izobutilmetilcetonă 456
Izobutilvinileter 296
Izobutiraldehidă 491, 497, 503, 611
Izocianați 470, 617
—, prin degradare Curtius, MLG 619
—, reacții, ind. bibl. 563
Izoeugenol 292
Izomeri de conformație 247
Izomerie optică 104
Izomerizarea legăturilor la acetilene 258
Izomerizarea legăturilor duble la adiții electrofile 276
Izomerizarea legăturilor duble la oxidarea Oppenauer 531
Izomerizarea radicalilor 174
— — la substituții nucleofile aromatice 373
Izonitrili 192, 234
Izonitrili, probă 648
Izonitrozoacetanilidă 624
Izonitrozocetone 504
Izooctan 294
Izooctenă 293, 320
Izopren 494
Izopropanol 278, 347, 391, 410
—, spectru RMN 124
Izopropilbenzen, vezi Cumen
p-Izopropilbenzensulfoclorură 338, 602
3-Izopropil-3-etoxicarbonil-heptandionă-(2,6) 456, 559
Izopropilnitrit 233
p-Izopropiltiofenol 602
Izotopi, pic 127

Japp-Klingemann, reacție 628, 633

Kapsenberg, unsoare 20, 712
Kieselgur 84
Kolbe, sinteza hidrocarburilor 173
—, — nitrililor 192, 234
Kolbe-Schmitt, sinteză 325, 365
Knoevenagel, condensare 502
—, MLG 502
—, ind. bibl. 564
Knoevenagel-Doebner, reacție, MLG 502
KPG, Agitator 26
Kutscher-Steudel, perforator 82

Lactame 303
—, frecvențe caracteristice în IR 114
Lactoflavină 378
Lactone 440
—, frecvențe caracteristice în IR 115
—, identificare 647
Lactoză 393
Lambert-Beer, lege 106, 118
Lassaigne, probă, identificarea azotului 639
Lauril-, vezi și Dodecil-
Legătura C—H, stabilitate relativă la halogenarea radicalică 178
Legătura dublă C=C
— — —, adiția de diazoalcani 597
— — —, conjugate, izolate 161
— — —, determinare cantitativă prin epoxidare 286
— — —, identificare 400
— — —, identificare calitativă, determinare cantitativă 192

— — —, izomerizarea în reacţia Friedel-Crafts 346
— — —, — la oxidarea Oppenauer 532
— — —, — la reducerea Wolff-Kijner 484
— — —, oxidare 399
— — —, reactivitate 278
Legătura metalică, heteropolară, homeopolară 158
Legătura triplă C≡C 161, 269
— — —, adiţia de diazoalcani 597
— — —, hidratare, MLG 277
— — —, reactivitate 276
— — —, vinilare, MLG 295
Legături de hidrogen 113, 159
— — —, formare în solvenţi 197, 202
Legi, protecţia muncii, ind. bibl. 713
Lepidină 384
Lepinal 452
Leucină 225
Leuckart-Wallach, reacţie 476, 531, 537
—, MLG 538
—, ind. bibl. 566
Leşie bisulfitică 700
Liebig, refrigerent 21
Ligroină 706
Linalol 494
Literatura de brevete 143
Literatura de chimie organică, privire de ansamblu 141
Lizină 622
Lorentz-Lorenz, ecuaţie 104, 164
Lossen, degradare 617
Lukas, reactiv 646, 710
Lukas, test 646

Mannich, baze 507, 508
Manometru 43
Manostat 41
Manuale 143
Manuale de chimie organică 145
Margarine 32
Masă redusă 113
Mătase de acetat 445
Mecanism adiţie-eliminare 378
Meerwein-Ponndorf-Verley, reducere 531
—, ind. bibl. 565
—, MLG 533
Melamină 392, 433
Melanină 398
p-Mentan 408
Mentenă 249, 264, 266
(+)-Mentenă- Δ^2 260, 266
(+)-Mentenă- Δ^3 266
Mentol 475
(—)-Mentol 384, 533, 541
(—)-Mentonă 384, 533, 541
Mercaptali 414, 434
Mercaptani 226
—, adiţii la compuşi carbonilici α, β-nesaturaţi 555
—, — radicalice la alchene 298
—, date fizice, *p.t.*, derivaţi 687
—, determinarea masei echivalente 664
—, frecvenţe caracteristice în IR 114
—, identificare 370, 650
—, — ca 3,5-dinitrofeniltioeteri, MLG 371
—, — ca 3,5-dinitrobenzoaţi 443, 663
—, ind. bibl. 239
—, preparare, vezi Registrul de metode
Mercaptobenztriazol 573
2-Mercaptobutan 230
Mercapto-derivaţi, importanţă industrială 230
1-Mercapto-2-feniletan
2-Mercaptotoluen 684
4-Mercaptotoluen 684
Mercur 706
Mersolaţi 190
Metacrilat de metil 256, 378, 556
Metalare 326
Metale alcaline, eficacitate în condensările esterice 511
— —, păstrare 132
Metan, entalpie de disociaţie 172
—, oxidare 378
—, valoare *pK* 485
Metapirină 452
p-Metilacetofenonă 352, 387
DL-α-Metilalanină 491
Metilamină 422, 476, 507, 553, 557
—, clorhidrat 618
—, valori pK_a şi pK_b 153
Metilamino-bis(β, β'-propionitril) 553
—, ester etilic 515, 553
β-Metilamino-propionitril 553
N-Metilanilină 446
Metilare exhaustivă 262
— a aminelor, MLG 226
— a fenolilor cu diazometan, MLG 594
— a fenolilor şi alcoolilor cu sulfat de dimetil, MLG 220
— a trifenilfosfinei MLG 226
Metilarea acizilor carboxilici cu diazometan, MLG 594
p-Metilbenzaldehidă 536
N-Metil-benzilamină 476
Metilbutadienă, spectru UV 107
2-Metilbutanol-(2) 252
2-Metilbutenă-(2) 252
2-Metil-buten-1-onă-(3) 252
Metil-izobutilcetonă 318, 456
3-Metil-butin-1-ol-(3) 493
1-Metil-3-carbetoxipiperidonă-(4) 515
Metilceluloză 222
Metilcetone din diazocetone 596
Metilciclohexan 408
2-Metil-ciclohexandionă-(1,3) 529, 559
2-Metilciclohexanol 318, 389
2-Metilciclohexanonă 389
1-Metilciclohexenă 274
Metilciclopentanofenantren 406
N-Metildiciclohexilamină 538
Metildietilcarbinol 549
2-Metilen-bornan 434

Metilenciclohexan 434
Metilen-bis-(dihidroresorcină) 484, 560
p-Metil-etilbenzen 484
Metil-etilcetonă 278, 378, 391, 392, 410, 430, 493, 549
—, cianhidrină 489
Metil-etil-etinilcarbinol 277
3-Metil-2-etoxicarbonil-4,5-benzindol 630
3-Metil-2-etoxicarbonil-6,7-benzindol 630
N-Metilformanilidă 357, 446
α-Metil (D)-glucozid 430
2-Metil-2-hidroximetilpropanol 497
2-Metil-3-hidroxipentanal 496
3-Metil-3-hidroxipentanonă 277
3-Metil-4-hidroxipentanonă 497
Metil-α-manofuranozid 402
Metil-α (D)-manopiranozid 402
Metilmercaptani 556
α-Metilnaftalină 187
2-Metilnaftalină 187, 344, 396
2-Metilnaftochinonă 396
Metiloluree 433
Metiloranj 589
2-Metil-2(γ-oxobutil)-ciclohexandionă-(1,3)499
2-Metilpentanol-2-onă-(4) 252, 499
3-Metilpentanol-2-onă-(4)
2-Metilpenten-2-ol-(4) 534
2-Metilpenten-2-onă-(4) 252
3-Metilpenten-2-onă-(4) 252
3-Metilpentin-1-ol-(3) 493
N-Metil-piperidină 538
Metil-*n*-propilcetonă 456
1-Metil-4-izopropilciclohexen-1-onă-(3) 475
α-Metilstiren 434
2-Metiltiofenol 602
4-Metiltiofenol 602
Metiltosilați pentru identificarea aminelor terțiare 674
Metil-vinil-cetonă 256, 262, 553, 559
DL-Metionină 491
p-Metoxiacetofenonă 352, 387, 404, 484, 508
p-Metoxibenzensulfamidă 604
p-Metoxibenzensulfoclorură 338, 603, 604
p-Metoxibenzilclorură 237
4-Metoxietilbenzen 484
p-Metoxifenil-diazometilcetonă 597
5-Metoxi-3-metil-2-etoxi-carbonilindol 630
β-Metoxistiren 255
4-Metoxitiofen
Mezitilen 344, 361, 382, 496
Mezitil, magneziu bromură pentru condensări de esteri 510
Mezomerie 161
Michael, adiții 557
—, —, MLG 558
—, —, ind. bibl. 567
Michaelis-Arbuzov, transpoziție 631, 633
Michler, cetonă 363, 434
Moment nuclear 118, 119
Monofluortriclormetan 232
Monoxid de carbon, frecvențe caracteristice în IR 114
Monoxid de carbon, marcarea buteliilor 38
Monozaharide 429
Morfolină 386, 422, 508
1-Morfolin-butanonă-(3) 508
Morfolino-ciclohexenă 422, 467
Morfolino-ciclopentenă 422, 467
Multiplicitate 123

Naftalină 324, 335, 352, 395, 408
—, spectru UV 111
α-Naftilacetonitril 237, 469
α-Naftilamină 572, 630
β-Naftilamină 555, 630
Naftilamine 340
α-Naftildiazometilcetonă 597, 616
α-Naftilizocianat 472, 619
—, pentru identificarea alcoolilor și a fenolilor 472
β-Naftilizocianat 472
α-Naftilmetilcetonă 352, 387, 404, 621
β-Naftilmetilcetonă 353, 387, 404
α-Naftiluretani 670, 688
1,2-Naftochinonă 397
1,4-Naftochinonă 395, 396
α-Naftol 355, 373, 594
β-Naftol 219, 319, 355, 366, 373, 589, 594
—, prin topire alcalină 372, 373
Naftoli
—, preparare vezi Registrul de metode
—, utilizări 340
β-Naftoborani 397, 589
(+)-Neomentol 533, 541
Nernst, legea de repartiție 78
Nerolină 219
Ninhidrină, pentru identificarea aminoacizilor 649
m-Nitranilină 586
o-Nitranilină 586
p-Nitranilină 555, 586, 589
Nitrarea aromatelor 325, 330
— —, MLG 331
— —, ind. bibl. 374
Nitrarea radicalică a hidrocarburilor alifatice 191
Nitrat de acetil 330
Nitrat de benzoil 330
Nitrene 303, 599, 607
Nitril malonic 501, 503
— —, valoare *pK* 485
Nitril mandelic 485, 489
Nitrili 235
—, alchilare 529
—, frecvențe caracteristice în IR 192
—, hidrogenare catalitică 474
—, hidroliză 459, 468
—, identificare 648
— α, β-nesaturați prin piroliza esterilor 265
—, reducere după Bouveault-Blanc 480
—, reducere cu hidruri complexe 540
Nitrili ai acizilor α-hidroxicarboxilici, MLG 489
Nitrili ai acizilor β-cetocarboxilici 509
Nitrililide 304

Nitriloxizi 304
Nitriliminc 304
Nitrilul acidului *o*-acetillactic 441
Nitrilul acidului 2-fenilacetilacetic 456
Nitrit de benzil 233
1-Nitro-2-acetaminonaftalină 332
m-Nitroacetofenonă 332, 533
p-Nitroacetofenonă 385
Nitroalcani 638
—, identificare 234
—, preparare vezi Registrul de metode
o-Nitroanisol 219
p-Nitroanisol 594
m-Nitrobenzaldehidă 333, 429, 504, 533
o-Nitrobenzaldehidă 384, 533
p-Nitrobenzaldehidă 216, 384, 504
Nitrobenzen 333, 338, 344, 369, 410, 572
m-Nitrobenzensulfamidă 604
m-Nitrobenzensulfoclorură 338, 604
p-Nitrobenzilnitril 333
3-Nitrobenzofenonă 353, 572
p-Nitrobenzonitril 586
m-Nitrobrombenzen 572, 586
p-Nitrobrombenzen 586
Nitroceluloză 245
6-Nitrochinolină 555
4-Nitrochinolin-*N*-oxid 332
Nitrociclohexan 190
2-Nitroclorbenzen 572, 586
3-Nitroclorbenzen 572, 586
4-Nitroclorbenzen 369, 572
Nitroderivați alifatici 238
— —, diferențiere între cei primari, secundari și terțiari 580, 649
Nitroderivați aromatici
— —, frecvențe caracteristice în IR
— —, reducere 569, MLG 571
— —, identificare 649
— —, reducere, ind. bibl. 606
— — α, β-nesaturați prin piroliză de esteri 265
Nitroderivați pentru identificarea halogenurilor de aril, tabel cu *p.t.* 680
m-Nitro-*N*,*N*-dimetilanilină 332
Nitroetan 191, 497
p-Nitroetilbenzen 385
4-Nitro-fenetol 221, 572
o-Nitrofenil-alchileter 221
1-(*p*-Nitrofenilazo)-naftol-(2) 589
p-Nitrofenil-etileter 221
p-Nitrofenilhidrazone, pentru identificarea aldehidelor, tabel cu *p.t.* 668
—, — — cetonelor, tabel cu *p.t.* 682
m-Nitrofenilmetilcarbinol 533
o-Nitrofenol 221, 333
p-Nitrofenol 221, 333, 594
Nitroglicerină (nitrat de glicerină) 211, 284
Nitroglicol 211
1-Nitrohexan 233
2-Nitro-3-hidroxibutan 497
Nitrolac 211
Nitrometan 191, 233, 497
—, valoare pK_a 485
2-Nitro-*p*-metoxianilină 332
1-Nitronaftalină 333, 572
Nitroniu, cation 330
1-Nitro-octan 233
2-Nitro-octan 233
4-Nitropiridină, *N*-oxid 332
2-Nitropropan 333
Nitropropani 191
ω-Nitrostiren 497
o-Nitrotoluen 333, 572
p-Nitrotoluen 180, 185, 333, 344, 572
Nitrotoluen, reacție aldolică 501
4-Nitroveratrol 333
Nitrozamide 577
Nitrozamine 577
—, transpoziție aromatică 367
Nitrozarea aromatelor 367
— — cu H activ 606
Nitrozil, cation 367, 574
Nitrozo-alchil-toluensulfamide 592
Nitrozo-alchiluretani 592
Nitrozo-alchiluree din diazoalcani 592
Nitrozo, compuși
—, identificare 649
—, ind. bibl. 606
—, izomerizare 567
—, reducere 569
p-Nitrozo-*N*,*N*-dimetilanilină 367
p-Nitrozofenol 367
Nitrozometiltoluen-sulfonamide 578, 592
Nitrozometiluree 578, 592
Nomenclatura compușilor biciclici 307
Nonilamină-(1) 481
Norbornenă 287, 288
exo-Norborneol 287, 288
Nortriciclanol 389
Nortriciclanonă 389
DL-Norvalină 452
Novocaină 382, 445
Nucleofil 151
Nucleofilic 201, 204
Număr cuantic de spin nuclear 118
Numărător de bule 30, 253
Nylon 392, 452

Octametilen-1,8-bis-diazometilcetonă 597, 616
n-Octanol 441, 481, 603
Octanol-(2) 542
Octanonă-(2) 277
Octenă-(1) 259, 266, 280, 300
n-Octilnitril 237, 481
Octină-(1) 260, 277
Olefine
— bogate în electroni 269
—, ozonoliză 290
—, preparare, vezi Registrul de metode la alchene
— sărace în electroni 269
Oleum 334, 707
Oniu, săruri 205

Operații în vid 40, 71, 78
Oppenauer, oxidare 531
—, ind. bibl. 565
Oranj II 589
Orlon 256, 278, 303
Ornitină 475, 559, 622
Osazone, MLG 424
—, forme cristaline, ind. bibl. 425
— pentru identificarea hidraților de carbon, tabel cu p.t. 683
Osmiu, tetroxid, catalizator de hidroxilare 286
Oxid de calciu 45, 48
Oxid de etilenă 256, 282, 284, 285, 707
— — —, aplicații tehnice 284
Oxid de fier pentru cromatografie 91
Oxid de mesitil 252, 318, 404, 430, 496, 534
Oxid de mesitil, etilencetal 430
Oxidare 181, 376
— a alcoolilor secundari, MLG 390
— a grupelor metil și metilen 378
— a picolinelor 381
—, ind. bibl. 191, 411
— selectivă a aldozelor 393
Oxidare de parafine 188, 378
— — —, mecanism 399
Oxidare cu acetat de plumb 412
— — acid periodic 412
Oxidare cu bioxid de seleniu 384
— — hipobromit 403
— — oxigen molecular 187, 378, 381
Oxime
—, preparare, vezi Registrul de metode
—, hidroliză 485
—, hidrogenare catalitică 474
—, identificarea aldehidelor și cetonelor 425
—, ind. bibl. 562
Oxizi de azot 708
γ-Oxobutilbenzil-nitril 559
Ozon 288
—, determinarea conținutului 291
Ozonide 288
Ozonizare 288
—, MLG 291
—, ind. bibl. 322

Paladiu, catalizator de hidrogenare 313
— depus pe cărbune 708
Parafine
—, frecvențe caracteristice în IR 114
— monoclorurate 183
—, preparare vezi Registrul de metode
— ramificate 320
Paraformaldehidă 360, 506
Paraldol 497
PAS 366
Pentaacetat de D-glucoză (pentaacetil-D-glucoză) 448
Pentaacetat de α-D-glucoză (α-pentaacetil-glucoză) 441
Pentaacetat de β-D-glucoză (β-pentaacetil-glucoză) 441
Pentaacetil-D-glucoză 448
Pentaacetil-α-glucoză 441
Pentaclorfenol 343, 373
Pentaeritrită 278, 392, 394, 495, 535, 536
Pentametilentetrazol 622
n-Pentan 708
Pentanol-(1) 221, 254, 390, 603
Pentanol-(2) 252, 254, 549
Pentenă-(1) 252
Pentenă-(2) 252, 254
Pentinol 493
Peptide, determinarea aminoacidului terminal 370
—, sinteze 450
Peracizi 282, 284
—, preparare 523
Perclorat de magneziu, agent de uscare 45, 48
Perhidrol 698
Perlon 320, 392, 452
Peroxizi, în eter 132
—, formare la autooxidări 189
—, identificare 189
Peroxid de benzoil 709
— — —, energia de disociere 172
— — —, pentru obținerea radicalilor 300, 303
Perkin, sinteză 488, 499, 502
—, ind. bibl. 564
Petidină 529
Pic molecular 126
Picnometru 102
Picoline 380
Picrați de *S*-alchiltiuroniu, MLG 229
— — —, temperaturi de topire 679
Picrați, pentru identificarea aminelor 656
—, tabel cu *p.t.* 662, 672
—, pentru identificarea aromatelor 662
—, tabel cu *p.t.* 685
Pilnie de filtrare la cald 51
Pinacol 254, 479, 611
Pinacolonă 404, 475, 611
α-Pinen 287, 408
β-Pinen 288
Piperidină 319, 408, 422, 508, 538, 553
Piperidiniu, ion, valoarea pK_a 485
4-Piperidinobutanonă-(2) 508, 553
Piperidino-ciclohexan 408
1-Piperidino-3-fenilpropanonă-(3) 508
Piperidonă 621
Piperiton 456, 475
Piperonal 536
Piranozide 402
Pirazol, din diazometan 597
Pirazoli, prin dehidrogenare 407
Pirazoline 407, 409, 597
Pirazolone 517
Piridin-*N*-oxid 329
Piridină 210, 319, 324, 339, 371, 407, 709
—, alchilare 370
—, caracter aromatic 324
—, acilare 370
—, substituții nucleofile 368
—, — —, ind. bibl. 375

BCU CENTRALA UNIVERSITY LIBRARY

—, absorbţie UV 112
Piriliu, cation 324
Pirol 324, 329, 407
—, caracter aromatic 324
Piroli 433
—, sinteză după Knorr 503
Pirolidină 408, 422
Pirolidinociclohexenă 422
Pirolidinociclopentenă 422
Piroliză 173, 178, 256, 262, 263
—, procedeu pentru obţinerea alchenelor şi alchinelor 409
pK_a, valori 153
pK_a, valori pentru compuşi cu H activ 485
—, —, acizi benzoici substituiţi
pK_b, valori 153
Planck, ecuaţie 173
Platină, cărbune catalizator 394, 709
Plumb, tetraacetat 692
—, oxidare, ind. bibl. 412
—, pentru scindarea glicolică 401
Polarimetru 104
Polarizor 104
Polaritatea solventului 92, 109, 197
Polaritatea adsorbantului 92
Polarizabilitate electronică 104, 159, 160
Polarizabilitatea legăturilor π 268
—, influenţă asupra capacităţii de adsorbţie 92
— legăturii homeopolare 159
—, măsura mobilităţii electronice 163
Poliacrilonitril 256, 278, 303, 378
Polibutadienă 312
Policlorură de vinil 278, 303, 346
Polietene 109
Polietilenă 256, 278, 310
—, ind. bibl. 323
Poli-izobutenă 256, 294
Polimeri, prin adiţie electrofilă 276
—, elucidarea structurii prin ozonizare 290
Polimerizare anionică 294
— cationică 270, 293
—, ind. bibl. 323
— radicalică 301
— stereoselectivă 310
Polimerizarea olefinelor la presiune joasă 310
Polimetilmetacrilat 256, 303
Poliolefine, ind. bibl. 323
Polipropilenă 310, 410
Polistiren 256, 303, 349
Politetrafluoretilenă 184, 232, 303
Politrifluorcloretilenă 232
Poliuretani 285, 471
Polivinilacetat 278, 303
Polivinilalcool 278, 303
Polizaharide 431
Pompe de ulei 40
Potasiu 32, 709
—, *terţ*-butoxid de, pentru alchilarea cetonelor şi nitrililor 600
—, distrugerea resturilor 134
Potenţial de ionizare 125
Presă de sodiu 47
Prescurtări 170, 171
Prilejaev, reacţie 282
Primul ajutor, ind. bibl. 713
Prismă Nicol 104
Probă de calcinare pentru caracterizarea substanţelor organice 637
Procaină 382, 445
Procedeu carbobenzoxi 451
Procedeu DHD 409
Propan, energie de disociere a legăturii C—H 172
n-Propanol 253, 256, 390, 603
Propenă 253, 294, 347, 410
—, energia de disociere a legăturii C—H 172
n-Propilbenzen 338, 508
4-*n*-Propiltiofenol 602
Propiofenonă 352, 385, 387, 389, 484, 493, 508, 621
Propionaldehidă 390, 428, 491, 496
—, dietilacetal 428
Propionamidă 618
2-Propionilciclohexanonă 467, 523
2-Propionilciclopentanonă 467, 523
Propionitril 237
Pseudonitroli 580
Pseudopelletierină 507
Punct de fierbere, calcularea aproximativă 57
— — —, dependenţă de presiune 57
— — —, determinare după Emich 101
— — —, — după Sivolobov 101
Punct de topire 98, 155
— — — corectat 99, 100
— — —, dependenţă de structură 98
— — —, determinare în tub capilar 98
— — —, determinare după Kofler-Boetius 100
Punct de topire mixt 100

Racemaţi, scindare 442, 478
Racemizare 195
Radicali 150
—, decelare 179
—, electroafinitate 178
—, generare 171
— liberi 171
—, reacţii
—, —, ind. bibl. 191
—, stabilitate 172
—, reacţii în lanţ 174, 175
Radioliză 173
Randament cuantic 176
— — la bromurarea fotochimică 184
— — la clorurarea fotochimică 181
Raney, catalizator 313
Raney, nichel 133, 313, 707
Raney, Urushibara — nichel 473, 707
Raoult, legea 57, 100
Raport izotopic al elementelor 127
Raschig, inele 70
Rasotherm, sticlă 18
Răşini alchidice 284, 382
Răşini epoxidice 184, 282
Răşini fenol-formaldehidice 362

Rășini poliesterice 382, 400
Rășini schimbătoare de ioni 710
Reactant electrofil 151, 164
— nucleofil 151, 164, 191, 193, 201
Reactivitatea
— alcoolilor la esterificare 436
— alcoolilor la alchilare Friedel-Crafts 345
— aldehidelor la condensarea aldolică 494
— aminelor la aminoliză 447
— aromatelor *p*-substituite la transpoziții 609
— compușilor carbonilici în funcție de efectele *I* și *M* 413, 426
— compușilor carbonilici vinilogi 284
— compușilor carboxilici față de baze 436
— derivaților halogenați cu magneziu 544
— diazoderivaților 587
— diazoderivaților alifatici 553
— esterilor la aminoliză 447
— grupelor alchil la degradare Schmidt 621
— grupelor alchil la transpoziții 609
— halogenurilor de acil la acilare Friedel-Crafts 350
— halogenilor la substituție aromatică 341
— hidrocarburilor la dehidrogenare 405
—, influența substituenților 163, 164
— radicalilor 176
— relativă, definiție și modul de determinare 178, 179
Reactivul ceramon-nitrat 645, 710
Reacția cu $FeCl_3$, ML 645
Reacția haloformică 403
—, MLG 403
Reacția Mannich 488, 507, 519
—, MLG 507
—, ind. bibl. 564
Reacție aldolică 488, 494, 557
—, MLG 496
—, ind. bibl. 564
Reacții bimoleculare 152
— catalizate de complecși metalici 308
—, cataliză metalică 308
— electrofile 165, 167
— monomoleculare 152
— nucleofile 165
— radicalice 150
Reacții concurente 157
— — la adiția electrofilă 271
Reacții de adiție 150
— — — electrofile, privire de ansamblu 270
— — — la radicali 175
Reacții de eliminare 150
Reacții de inserție 308
— — — de metilen 598
Reacții în lanț 174
— — —, lungimea lanțului radicalic 176
Reacții redox, pentru generarea radicalilor 173
Reacții sincrone permise fotochimic 305
— — permise termic 305
Reacții succesive 156
Recristalizare 53
Rectificare 64
— în vid 71
Reducerea 151
— acizilor sulfonici 560
— compușilor carbonilici 472, 530, 539
— cu hidrură de litiu-aluminiu, MLG 539
— cu hidruri metalice complexe 530, 539
— — — —, ind. bibl. 566
— după Grignard 548
— nitro- și nitrozoderivaților 569
— nitroderivaților, ind. bibl. 606
— parțială a polinitroderivaților 671
— selectivă prin hidruri complexe 540
Reformare catalitică 409
Reformatski, sinteză 550, 566
Refractometru Abbe 103
Refracție molară 104
Refrigerent cu bule 22
Refrigerent de aer 21
Refrigerent intensiv 22
Refrigerente, tipuri 21
Regula lui Markovnikov 272, 286, 293, 299, 555
Regula octetului 159
Regula Pictet-Trouton 67
Reguli de orientare la bisubstituție aromatică 327
Relația energie liberă — entalpie 165
Relon 452
Retenție 195
— relativă 89
—, timp 89
—, valori 89
Retropinacolonică, transpoziție 612
Rețea moleculară 159
Rețele ionice 158
Rezonanță 162
Rezorcină 219, 318, 341, 358, 366
—, dimetileter 219, 358
—, monometileter 219
Rojahn, probă 647
Rosenmund, reducere 315, 417, 474
Roșu de Congo 589
Roșu de metil 589
Rotație specifică 104
— — a hidraților de carbon, tabel 683

Sandmeyer, reacție 584, 606
— — MLG 585
Saponificarea halogenurilor 192
— amidelor 576
— β-cetoesterilor 454
— esterilor benzoici 164
— — malonici 454
Săruri de alchil-trifenilfosfoniu, MLG 227
— — diazoniu 575, 576
— — —, reacții ind. bibl. 606
— — —, reducerea 581, 606, MLG 582
— — —, saponificare 581
— — — solide 576
Saturarea camerei 97
Scara afinității, adsorbanți pentru cromatografie 92
Schiff, baze 415, 419

— reactiv 644, 711
Schmidt, reacţie 616, 620, 632
— —, MLG 621
— —, tendinţa de migrare a grupelor alchil 621
Schotten-Bauman, reacţie 442, 450
— — —, MLG 443
Scindare O-alchilică 452
— — a esterilor sulfonici 560
— cetonică din β-cetoesteri 455
— — —, MLG 455
— glicolică 401
Selectivitatea la azocuplare 587
— reacţiilor radicalice 176
— substituţiilor nucleofile 202
Seleniu, bioxid 699
— —, oxidări cu 383
Semiacetali 426
Semicarbazide 424, 653
Semicarbazonele 415
— aldehidelor, tabel cu *p.t.* 668
— aldehidelor şi cetonelor 421
— cetonelor, tabel cu *p.t.* 683
— chinonelor, tabel cu *p.t.* 678
— MLG 424
Semichinone 396
Senevoli 470
Seria cluotropă după Trappe 92
Silicagel pentru cromatografie 94
I, agent de uscare 45
Siliconi 545
Simetria orbitalilor 305
Sinteza Cicibabin 370
— dienică 303, 322
— indolului după Fischer 628
— — —, MLG 629
— oxo 309
— uleiului izobutilic 476
Site moleculare 48
Skraup, sinteză de chinoline 407, 554
Sodiu 32, 480, 711
—, agent de anhidrizare 48
—, distrugerea resturilor 134
Solubilitate, determinare 639
Solvatare 196
Solvatocromie 109
Solvoliză 198, 241
Solvenţi, distilare 64
—, clase de periclitate 133
— dipolari aprotici 197, 202
—, influenţa asupra-reacţiilor S_N 196
—, încălzirea solvenţilor inflamabili 34, 64
—, păstrarea solvenţilor inflamabili 133, 134
— pentru hidrogenări 315
— — reacţia Grignard 544
— — reduceri cu hidruri complexe 540
— — scopuri spectroscopice UV 109, 110
—, proprietăţi nucleofile şi electrofile 197
— protici 197, 202
—, purificare, ind. bibl. 713
—, uscare 46
Sommelet, reacţie 361
D-Sorbitol 474
L-Sorboză 431
Soxhlet, extractor 79
Spectre de absorbţie 105
Spectroscopie de absorbţie 105
— electronică 106, 107, 125
— IR 106, 112, 138
— de masă 125, 138
— de microunde 108
— moleculară 106, 107
— Raman 112
— RMN 118, 138
— Röntgen 106
— UV 107, 138
Stabilizarea ionilor de carboniu prin substituenţi 198
Stare de tranziţie ciclică la reacţia Cannizzaro 535
— — — — — Claisen-Tişcenko 536
— — — — eliminări „*cis*" 263, 266
— — — — condensări de esteri 511
— — — — reacţii Grignard 546
— — — — reacţia Leuckart-Wallach 538
— — — — reducerea Meerwein-Ponndorf-Verley 531
— — — —, teorie 155
— — — la eliminare 242
— — — substituţii aromatice electrofile 326
— — — substituţii nucleofile 195
Stearat de cobalt 711
Steroide 406, 494, 560
Sticle 18
— de cuarţ 19
— Jena 18, Pyrom 19, Turdaterm 19
Stiren 256, 281, 283, 300, 303, 318, 358, 434
α-Stiriletanol 541
Strecker, sinteză 490
Structură limită 162
Substanţe toxice, păstrare 133
Substituent de ordinul I şi II 328
—, efecte polare 159
Substituţii electrofile aromatice 323
— — —, mecanism 324
— — —, orientarea celui de-al doilea substituent 327
— — — prin săruri de diazoniu 586
Substituţii nucleofile aromatice 368
— — — bimoleculare 195
— — —, influenţa solventului şi a catalizatorilor 196, 198, 200, 201
— — — monomoleculare 193
— — —, reacţii secundare 194, 205, 207, 215, 346
Succinimidă 618
Succinonitril 237, 469, 560
Sulf, identificare 639
Sulfacetamidă 605
Sulfat de calciu 45
— — cupru, agent de uscare 46
— — magneziu, agent de uscare 48
— — metil-izotiuroniu 556
— — sodiu, ca agent de uscare 48
Sulfaţi de alchil, primari 211

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

— de *S*-benzilizotiuroniu, MLG pentru identificarea acizilor sulfonici 665
— — — tabele cu *p.t.* 689
— monoalchilici 275, 278
Sulfone 257, 465
Sulfolan 197
Sulfonamide 224, 340, 573, 604
— pentru identificarea aminelor 605
—, prin aminoliza derivaților de acizi sulfonici 602, 604
—, saponificare 665
—, tabele cu *p.t.* 685, 689
Sulfocloruri alifatice 190
— aromatice, MLG 337
—, reducere 600
— din acizi sulfonici 604
Sulfone 600
— prin oxidarea 2,4-dinitrotiocterilor 664
Sulfonarea aromatelor 325, 334
—, reversibilitate 334
—, importanța industrială 340
Sulfonil-derivați, frecvențe caracteristice în IR 114
Sulfoniu, săruri 192, 227
Sulfoxidare 190
Sulfoxizi prin oxidarea tiocterilor 601
Sulfatiadiazol 605
Sulfură de carbon 27, 33, 35, 351
Sulfură de fenil-fenetil 300
Supraîncălzitor de vapori 75

Șlifuri conice 19
Șlifuri sferice 19

Talere teoretice 66
Tautomerie ceto-enolică 516
Teflon 184, 232, 303
Telomerizare 302
Tensiunea de vapori 57, 74, 75
Termometru de contact 34
Teoria tensiunii în cicluri ale lui Sachse și Mohr 248
Terpene 494
2,3,4,6-Tetraacetil-D-glucoză 448
1,2,4,5-Tetraclorbenzen 373
1,1,2,2-Tetracloretan 258, 281, 410
Tetraclorură de carbon 184, 300, 347, 711
Tetradecanol-(1) 481
Tetradecilamina-(1) 481
Tetractilplumb 184
Tetrafluoretilenă 184, 232
Δ^3-Tetrahidrobenzaldehidă 307
1,2,3,4-Tetrahidrocarbazol 409
Tetrahidrofuran 189, 213, 494, 712
Tetralina 189, 385, 408
Tetralonă 353, 385, 549, 621
Tetrametiletenă 251
Trametilsilan 120
Tetrametiluree 197
Tetrapropenă 294, 410
Tetrazoli 620
Tiazoli 409
— prin dehidrogenarea 3-tiazolinelor 407
— după Hantzsch 433
Tiffeneau, reacție 611, 631
Tioamide 386
Tioeteri, vezi Registrul de metode
Tiofen, 358, 405
—, caracter aromatic 324, 329
Tiofenoli 300, 602
—, constante fizice 687
—, dozare 650
—, echivalent 664
—, frecvențe caracteristice în IR 114
—, identificare 371, 669
— preparare 601
Tiouree, MLG 471
Tiuroniu, săruri 228
Tolan 281
p-Tolilaldehidă 353
Tollens, reactiv 644, 711
Toluen, 172, 180, 185, 333, 339, 346, 352, 361, 410
o-Toluensulfamidă 380, 604
p-Toluensulfamidă 604
m-Toluidină 582, 586
o-Toluidină 372, 582, 586
p-Toluidină 553, 572, 582, 586
Tolunitril 586
Topituri alcaline cu acizi sulfonici aromatici 373
Tosilat de mentil 260
Tosilați 192
Transesterificare 417, 440
Transmițător de halogen 341
Transpoziție 608
— la eliminări 250
— benzidinică 627, 632
— benzilică 535
— McLafferty 129
— pinacolonică 610
— — ,MLG 611
1,2,4-Triclorbenzen 258
Tricloretanol 535, 541
Tricloretilenă 256, 258, 281, 712
2,4,5-Triclorfenol 343, 373
Tridecilamina-(1) 481
n-Tridecilbromură 237
n-Tridecilcianură 237
Trietilcarbinol 549
Trietilenglicol 712
1,3,3-Trietoxibutan 256
Trifenilmetan, pK_a 485
—, coloranți 325, 363
—, radical 172
Trifenilfosfină 227, 432
Trifenilfosfinalchilene 433
Trifenilfosfinmetilen 434
Trigliceride 458
Triglicol 254
Trinitrotoluen 410
Triplet, stare 598
Triptofan 508, 559

Tritil-sodiu 510
Triton B 552
Tropiliu, ion 324

Ulei de cetaceu 548
— — ricin 400
Uleiuri, hidroliză 458
— sicative 458
Undecilamina-(1) 481
n-Undecilcianură 237, 481
Unsoare siliconică 20
Uree 471, 578
— *N*-substituită 471
Ureide 452
Uretani 451, 471
—, piroliză 264
Urotropină 225, 392, 421
Uscarea gazelor şi lichidelor 45, 76

Valerianaldehidă 390
Valerolactonă 621
Valeronitril 237, 469
Valină 491
Vanilină 219, 290, 292, 503
Valori concentraţii maxim admise (CMA) 717, 718
Vase de reacţie 23
Ventil conic 39
Vibraţie de combinaţie 113
— — deformaţie 113
— fundamentală 112
Vibraţii normale 112
— proprii 112
— de valenţă 113, 114
Vigreux, coloană 72
Vilsmeyer, sinteză 325, 355, 375
9-Vinilantracen 434
Vinileteri 295, 410
Vinilogie 551
Vitamina A 494
— C 431
Viteza reacţiei de esterificare 437, 453
Viteză de reacţie 155
— — —, dependenţa de temperatură 155, 158
— — —, influenţa substituenţilor 163, 164
— — — la atac electrofil 269
— — — la cuaternizarea alchilpiridinelor 203
— — — la esterificare 406
— — — la saponificare 452
Volatilitate relativă 438

Wagner Meerwein, transpoziţie 251, 612
Walden, inversie 196, 210, 283
Willgerodt-Kindler, reacţie 386
Williamson, sinteză de eteri 192, 215, 220
Wittig, reacţie 432
— —, MLG 433
— transpoziţie, MLG 630, 633
Wofatit 91, 93, 438, 470
Wohl, degradare 490
Wolff-Kijner, reducere 483, 522, 570
— MLG 484
Wolff, transpoziţie 614
Woodward-Hoffmann reguli 305, 323
Wöhler, sinteză 471
Wurtz, sinteză 545

Xantogenaţi 263, 471
m-Xilen 185, 346, 352, 361, 382
o-Xilen 180, 185, 382
p-Xilen 185, 361, 382
Xilen 410, 712

Zaharificarea lemnului 431
Zaharină 340, 380, 410
Zaharuri, ca absorbanţi 91
—, constante fizice 683
—, degradarea după Wohl 490
—, identificare cu osazone 425, 583
Zaiţev, orientare 244
Zăpadă carbonică 35
Ziegler-Natta, procedeu 310

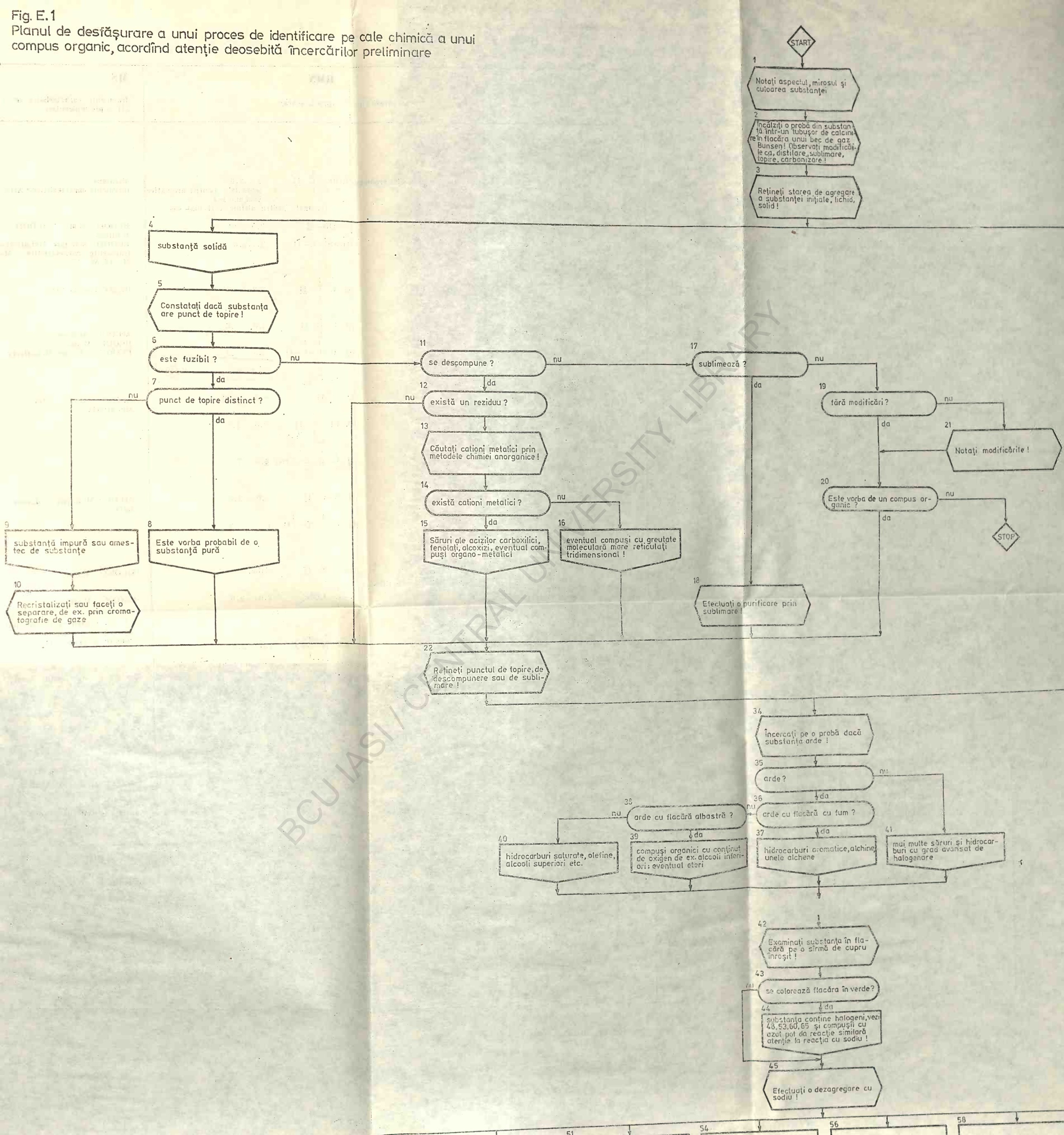
Redactor: DELIA IACOB
Tehnoredactor: CONSTANTIN IORDACHE

Coli de tipar: 47,50 pag.+1 planşă pliantă cu două feţe
Bun de tipar: 21.12. 1981.

C. 826 — I. P. „INFORMAŢIA”,
str. Brezoianu nr. 23—25,
Bucureşti

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Fig. E.1
Planul de desfăşurare a unui proces de identificare pe cale chimică a unui compus organic, acordînd atenţie deosebită încercărilor preliminare



BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

etapa I

23 substanţă lichidă

24 Determinaţi dacă substanţa are un punct de fierbere !

25 se distilă ? — nu

30 se descompune ? — nu

da

26 temperatură de fierbere constantă ? — nu

da

27 substanţă pură sau amestec de substanţe cu acelaşi punct de fierbere

28 Amestec de substanţe

etapa II

32 uleiuri cu greutate moleculară superioară, clase de substanţe mai rar întîlnite

31 Încercaţi o distilare în vid !

29 *Efectuaţi o fracţionare şi cercetaţi în parte fiecare substanţă separată !*

33 Notaţi punctul de fierbere şi indicele de refracţie !

etapa III

etapa IV

61

63

45 Efectuați o dezagregare cu sodiu !

46 N+ S+ Halog+

47 Examinați despre care halogen este vorba !

48 Combinații dintre 53 și 65, de ex. clorhidrați ai compușilor aminomercaptanici, sulfați ai aminoderivaților halogenați etc. (substanțe rare)

49 N+ S+ Halog−

50 Combinații dintre 55 și 62, de ex. sulfonamide, acizi sulfanilici, aminotiofenoli, S-aminoacizi dar și aminosulfați

51 N+ S− Halog+

52 Examinați despre care halogen este vorba !

53 Compușii citați la 55 care în plus mai conțin și halogen de ex. clorhidrații aminelor, cloramine, clorimide, etc.

54 N+ S− Halog−

55 aminoacizi, amine, amide, nitrili, hidrazide, imine, oxime, hidrazone, enamine, aminale, heterocicli cu azot, nitroderivați etc.

56 N− S− Halog−

57 alcani, alchene, alchine, compuși aromatici, alcooli, fenoli, eteri; acizi carboxilici, esteri; heterocicli cu oxigen

58 N− S− Halog+

59 Examinați natura halogenului!

60 Derivați halogenați ai alcanilor, alchenelor, alchinelor, compușilor aromatici și cloruri ai acizilor carboxilici; eteri halogenați; heterocicli cu oxigen halogenați

61

66 Examinați solubilitatea substanței în apă și în dietileter!

67 solubilă în eter, solubilă în apă

74 solubilă în eter, insolubilă în apă

68 Examinați pH-ul soluției !

75 Tratați cîte o proba cu acid diluat respectiv bază diluată

69 este acid ?

nu → 71 este bazic ?

da → 70 acizi carboxilici inferiori și cu un număr mediu de atomi de carbon, hidroxi și cetoacizi, acizi dicarboxilici, fenoli cu mai multe funcții OH, (aminofenoli)

nu → 73 alcooli alifatici inferiori, aldehide și cetone; nitrili alifatici inferiori, amide și oxime; eteri ciclici inferiori, (aminofenoli)

da → 72 (vezi 55), amine alifatice, piridine și omologi, (aminofenoli)

76 aciditate variabilă ?

nu → 78 bazicitate variabilă ?

da → 77 (vezi 55), amine superioare, (oxime), nitrili, eteri (variabilă numai cu acizi concentrați)

da → 79 acizi carboxilici alifatici și aromatici superiori și cu un număr mediu de atomi de carbon; anhidride ale acizilor carboxilici esteri (apare variație de obicei, numai la încălzire), lactone, fenoli, tiofenoli, (chinone)

nu → 80 alcani, alchene, alchine, compuși aromatici; eteri cu peste 5 atomi de carbon în moleculă, cetone și aldehide superioare, (chinone) amide, azoderivați (vezi 55)

85 este bazic ?

nu → 87 Zaharuri, polioli, săruri neutre (vezi 15, 50, 53) amide ale acizilor carboxilici inferiori

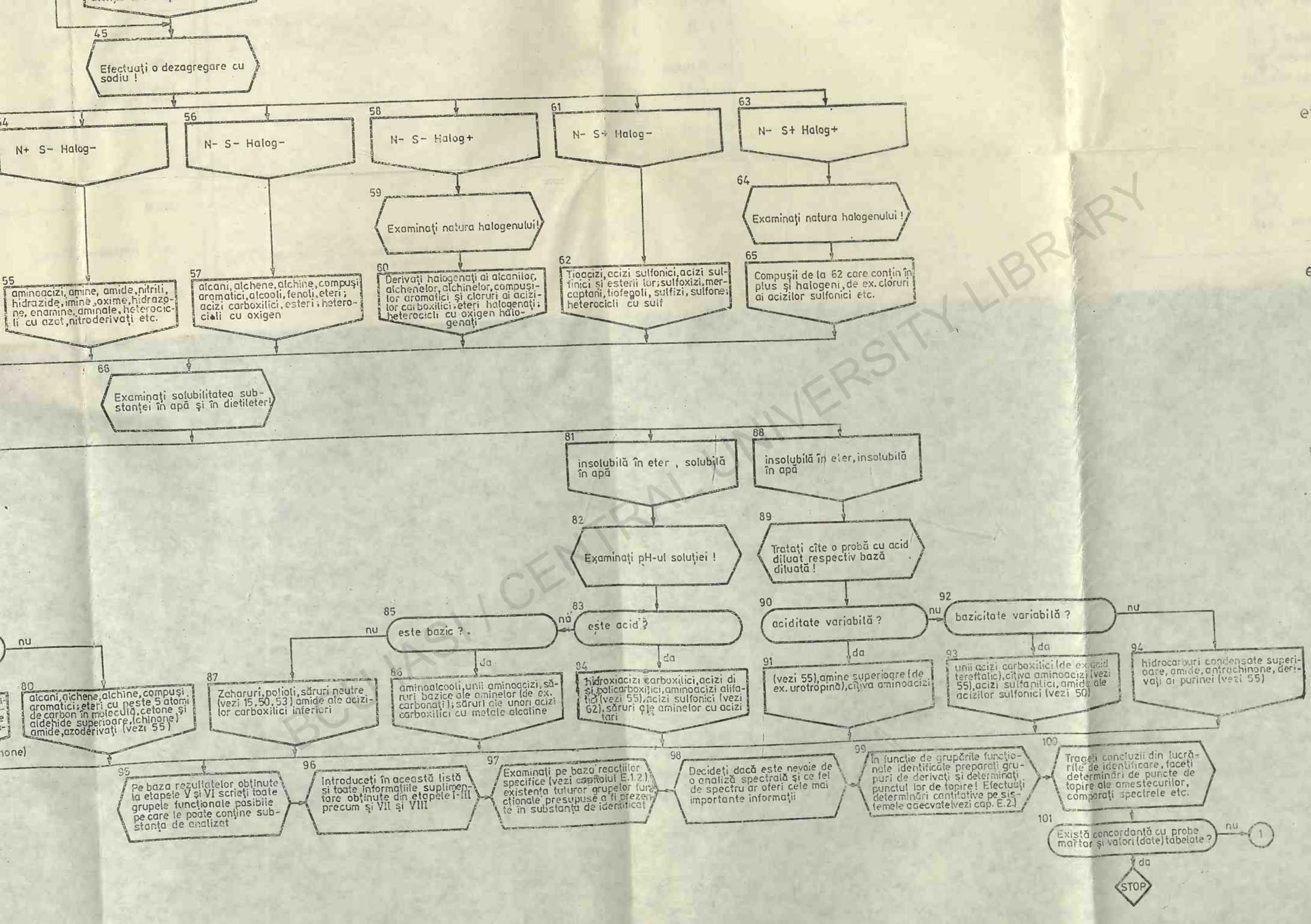
da → 86 aminoalcooli, unii aminoacizi, săruri bazice ale aminelor (de ex. carbonați); săruri ale unori acizi carboxilici cu metale alcaline

95 Pe baza rezultatelor obținute la etapele V și VI scrieți toate grupele funcționale posibile pe care le poate conține substanța de analizat

96 Introduceți în această listă și toate informațiile suplimentare obținute din etapele I-III precum și VII și VIII

97 Examinați pe ba specifice (vezi existența tutura cționale presup te în substanța

BUCHAREST CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY



BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabelul A.168

Date spectroscopice pentru unele elemente structurale importante ale compușilor organici

IR			UV	RMN	MS
Benzi caracteristice (cm^{-1})		alte benzi importante (cm^{-1})	max (nm), (în paranteză : lgε)	Δ(ppm), (scara δ)	fragmente caracteristice (*m/e*) (M = pic molecular)
3640...3550v[1]) O—H (liber) 3600...3200v O—H (punți de H) punțile de H externe dispar prin diluare cu solvent inert		1050 i —OH primar 1100 i —OH secundar 1150 i —OH terțiar fenoli 1250 fi COOH	alcooli : lipsește > 210 ArOH : absorbția compușilor arom.	RO—H 0,5 (liber) 5,5 (punți de H) grupările —OH, primare, secundare, terțiare se diferențiază după intensitate, eventual, după modele de cuplaj ArO—H 4,5 (liber) 7,0 (punți de H) COO—H 9,5...13 Toate semnalele O—H dispar în D_2O >CH—O 3,5...5,1	ROH : M slab ; de regulă M—18(H_2O) OH 31 primar proeminent OH 45 secundar proeminent OH 59 terțiar proeminent ArOH : M intens ; M—28(CO)
3500...3400 im RN—H_2 (liber) RCON—H_2 (liber) în punți de H micșorat cu cca 100 cm⁻¹ 3400...3300 im R_2N—H RCONR—H		1690...1560 i	RNH_2 : lipsește > 220 $ArNH_2$: absorbția compușilor aromatici	>N—H datorită cuplării cvadrupol adesea largă, respectiv, abia vizibilă >CH—N 2,0...3,2	M impar dacă numărul de atomi de N este impar amine alifatice : M lipsește adesea amine aromatice : M intens
3300 i ≡C—H		2100...2250 s (lipsește la simetrie înaltă) 700...600 i	<210	≡C—H 2,0...3,2 $J_{CH-C\equiv C-H}$ = 2...3Hz	M slab sau lipsește, nu există o fragmentare caracteristică
3080 im 2975 im } —CH=CH_2		1645 im 990 i 910 i		4,5...7,5 (trei semnale) J_{cis} = 6...14Hz J_{trans} = 11...18Hz $J_{1/3}$ = 0...3,5Hz	M la olefine este, adesea, mai puțin intens Fragmentele adesea nu sînt foarte lămuritoare
3080 im >C=H_2		1655 im 890 i		5,3...6,3 (două semnale) $J_{1/1}$ = 0...3,5 Hz	
3030 im >C=C—H		1670 s 840...800 im		5...6 (un semnal)	
3030 im H>C=C<H		1670 im		4,5...7,5 (două semnale) $J_{1/2}$ = 6...14Hz	
3030 im H>C=C<H		730...675 (puțin valoros) 1670 s 960 i		5,8...7,1 (două semnale) $J_{1/2}$ = 11...18Hz	
3100...3000 im =C—H de obicei în trei benzi (în compuși aromatici)		1620 v 1520 v 1500 v 770...730 i } monosubstituit 710...690 i } 770...735 i 1,2-disubstituit 810...750 i 1,3-disubstituit 1,2,3-trisubst. 860...800 i 1,4-disubstituit 1,2,3,4,-tetrasubst. 900...860 im 1,2,3,4,5-pentasubst.	205...260 (4) 260...300 (cca 3)	≡C—H 6,5...8,5 J_{orto} = 7...10Hz J_{meta} = 2...3Hz J_{para} = 1Hz Ar—C—H 2,2...2,8	M foarte intens fragmente caracteristice : C_3H_3(39), C_5H_5(51), C_5H_5(65), C_7H_7(91), C_6H_5N(93), C_6H_5O(94), C_7H_5O(105)
2960...2850 im —CH_3 >CH_2 >CH		1380 i —CH_3	alcani : lipsește > 210	—CH_3 } J ,5...4,3 >CH_2 } $^0_{CH-CH}$ = 6...7,5 Hz >CH }	în alcani M este de regulă slab picuri de fragment la distanța de 14 *m/e* fragmente tipice : C_2H_5(43), C_4H_9(57)
2850...2800 im OCH_3 2820...2760 i-im NCH_3 3000...2000 lată >N⊕—H 2900...2400 im O—D N—D		1150...1070 i		O—C—H 3,2...4,0 N—C—H 2,1...3,1 N—H triplet $J_{NH} \approx$ 50Hz, semnal foarte slab sau lipsește	
2600...2500 s —S—H 2349 im CO_2			250(2,5)	—S—H 1...2 S—C—H 2...3	pic caracteristic pentru izotopi la M+2 fragmentare analogă cu ROH ; fragmente tipice : HS(33), H_2S(34)
2260...2100 s —C≡C— (lipsește la simetrie înaltă)			210	—C≡C—C—H 2...3	M lipsește de multe ori ; fragmentarea nu este caracteristică
2260 im ⊕ 2260...2210 v —N≡N 2270...2000 i —C≡N —N=C=O —N=C=N—, —N_3 —S—C≡N —N=C=S —C=C=O 2100 im(cca) —C—D			260...400 (4...5) <200	N≡C—C—H 2...2,5 N≡C—S—C—H 2,5...3 foarte slab sau lipsește	

IR			UV	RMN	MS
benzi caracteristice (cm^{-1})		alte benzi importante (cm^{-1})	max (nm), (în paranteză ; lg)	(ppm), (scară)	fragmente caracteristice (*m/e*) (M = pic molecular)
1800 fi } —R—CO—O—CO—R 1760 fi }					
1800 fi R—CO—Halog 1770 fi γ-lactonă 1760 fi —CO—O—Ar		1300...1100 fi 2 benzi benzi de aromate	210 absorbția compușilor aromatici	ROOC—C—H 2...2,6 semnalele pentru aromatice vezi mai sus semnale pentru olefine vezi mai sus	M intens fragmente caracteristice : ArO, RCO
1760 fi —CO—O—C=C—				—COO—H 9,5...13	RCOOH : M slab ; ArCOOH : M intens
1760 fi[2]) COOH (monomer)		3550 v benzi de olefine 920 largă	210	HOOC—C—H 2...2,6	RCOOH : scindare McLafferty ; fragmente caracteristice : M—18, M—17, M—45
1710 fi[2]),[3]) —COOH (dimer)		920 largă		O=C—C—H 2,0...2,5	fragmentare la CO
1750 fi[2]),[3]) cetonă pentaciclică			270...300(1	O=C—C—H 2,0...2,6	
1750...1720[2]),[3]) —COOR		1160...1250 fi 2 benzi		H—C=C—C=O 6,5...7,2	ArCOOR : M intens RCOOR : M slab RCOOR : scindare McLafferty
				Bibliotecă — de Chimie	
1720 fi[2]),[3]) aldehide		2820 im 2720 im	270...300(1)	O=C—H 9,4...10,0	ArCHO : M—1 intens ; scindare McLafferty
				O=CH—C—H 2,0...2,6	
				H—C—C=C—CHO 6,5...7,2	
1715 fi[2]),[3]) cetone (cu lanț deschis, ciclice cu 6—7 atomi)				O=C—C—H 2,0...2,6	ArCOR : M intens ; scindare McLafferty
				H—C—C=C—CO 6,5...7,2	
1690...1650 fi —CONR$_2$, —CONHR, —CONH$_2$ („amidă—I")		+15 >C=C—CO⊖ 3500...3300 —CON—H (vezi N—H i)	<210 <230(3—4), >C=C—CON<	O=C—N—H slabă, lată	ArCON< : M intens
				H—C—CON< 2,0...2,6	RCON< : M slab
					M impar pentru un număr impar de atomi N scindare la grupa CO
1640...1530 i —CONH$_2$, —CONHR („amidă—II")		3500...3300 l —CON—H (vezi N—H l)		—CO—N—C—H 3,0...3,8 compară la 3100...3000	
1675...1630 im—s >C=C<		3100...3000 vezi acolo 700...950 vezi la 3100...3000	210		nu prea caracteristic ; vezi și la 3100...3000
1650 fi —C=C—C=O OH		1615 >C=O, la punți de H intermoleculare		—O—H...O=C< 7,0...13,0	
—C=C—C=O NH_2		2500...2700 punți de H			
1610...1550 i —$COO^⊖$ 1600...1500 i NO_2		1420 1400...1300 i	cca 280(1)	O_2N—C—H 4,2...4,5	RNO_2 : M slab ; $ArNO_2$: M intens fragmente caracteristice : NO(30), NO_2(46)
1420...1330 i R—SO_2OR		1200...1140 >N—H, vezi și 3500...3400	230(3—4)	—O_2S—C—H 2,5...3,5	caracteristic : pic de izotop
1370...1330 i —SO_2N<			230		M+2, M—48
1275...1200 i eter arilic 1150...1070 i eter alchilic	}	în cazul alchil-aril eterilor apar ambele benzi	absorbția compușilor aromatici 210	semnal pentru compuși aromatici ; vezi și 3100...3000 —O—C—H 3,3...4,0	ArOR: M intens ROR : M slab, M + 1 adesea mai intens
				$ArCH_2O$—C—H 4,1...4,6	fragmentare β
1400...1000 i —C—F		în IR greu de atribuit	200	Halog—C—H 2,6...3,1 J_{HCF} = 55Hz J_{HC-CF} = 5...20 Hz	
800...500 i —C—Cl, —C—Br			R—I, R—Br, 250		picuri de izotopi la cloruri și bromuri, vezi tabelul A.158 (M + 2 pentru fiecare atom de halogen)

[1]) fi = foarte intens, i = intens, im = intensitate medie, s = slab, v = variabil
[2]) compuși α, β-nesaturați cca — 20 cm^{-1}
[3]) compuși α-halogenați : superior cu 25...45 cm^{-1} pentru fiecare atom de halogen, dependent de concentrație

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

SOUTHASIA CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Lei 53